

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**(11)Publication number : 2002-117842****(43)Date of publication of application : 19.04.2002****(51)Int.Cl.****H01M 4/52****H01M 4/32****H01M 10/30****(21)Application number : 2000-307130****(71)Applicant : YUASA CORP****(22)Date of filing : 06.10.2000****(72)Inventor : FURUKAWA KENGO
KUROKUZUHARA MINORU
OCHIAI SEIJIRO
WATADA MASAHARU
OSHITANI MASAHIKO****(54) POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR ALKALINE STORAGE BATTERY AND ITS MANUFACTURING METHOD, POSITIVE ELECTRODE FOR ALKALINE STORAGE BATTERY AND ALKALINE STORAGE BATTERY****(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To realize a positive electrode active material for an alkaline storage battery wherein a high capacity can be achieved while suppressing an increase of a negative electrode capacity, and further wherein it is difficult to invite an inner pressure elevation of the battery.

SOLUTION: This positive electrode active material for the alkaline storage battery is used in order to manufacture the positive electrode for the alkaline storage battery, and this is equipped with a core layer to contain nickel hydroxide and a surface layer to contain a cobalt compound and to coat the core layer, and this has been oxidation-treated using an oxidizer in an alkaline aqueous solution.

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] A core layer which is the positive active material for alkaline batteries used in order to manufacture an anode for alkaline batteries, and contains nickel hydroxide, Positive active material for alkaline batteries by which is provided with a surface layer which covers said core layer including a cobalt compound, and oxidation treatment is carried out using an oxidizer into an alkaline aqueous solution.

[Claim 2] A core layer which is the positive active material for alkaline batteries used in order to manufacture an anode for alkaline batteries, and contains nickel hydroxide, Positive active material for alkaline batteries which is provided with a surface layer which covers said core layer including oxy cobalt hydroxide and in which the oxidation number of nickel in said nickel hydroxide is set as 2.04-2.40.

[Claim 3] A manufacturing method of positive active material for alkaline batteries characterized by comprising the following.

A core layer containing nickel hydroxide.

A process of adding a nickel hydroxide system material provided with a surface layer which covers said core layer including a cobalt compound in an alkaline aqueous solution, and a process of adding an oxidizer and oxidizing said nickel hydroxide system material in said alkaline aqueous solution.

[Claim 4] A manufacturing method of the positive active material for alkaline batteries according to claim 3 in which said cobalt compound is cobalt hydroxide.

[Claim 5] A manufacturing method of the positive active material for alkaline batteries according to claim 3 or 4 in which said alkaline aqueous solution is set as not less than 60 ** including at least one of a potassium hydrate and sodium hydroxide.

[Claim 6] A manufacturing method of the positive active material for alkaline batteries according to claim 3, 4, or 5 which is at least one chosen from a group which said oxidizer becomes from potassium peroxodisulfate, peroxydisulfuric-acid sodium, ammonium peroxodisulfate, and sodium hypochlorite.

[Claim 7] A manufacturing method of the positive active material for alkaline batteries according to claim 3, 4, 5, or 6 which sets up an addition of said oxidizer so that the oxidation number of nickel in said nickel hydroxide may be set to 2.04-2.40.

[Claim 8] An anode for alkaline batteries by which it has a charge collector and an active material arranged at said charge collector, said active material is provided with a core layer containing nickel hydroxide and a surface layer which covers said core layer including a cobalt compound, and oxidation treatment is carried out using an oxidizer into an alkaline aqueous solution.

[Claim 9]Have a charge collector and an active material arranged at said charge collector, and said active material, An anode for alkaline batteries which is provided with a core layer containing nickel hydroxide and a surface layer which covers said core layer including oxy cobalt hydroxide and in which the oxidation number of nickel in said nickel hydroxide is set as 2.04-2.40.

[Claim 10]An anode provided with positive active material of a nickel hydroxide system, and a negative electrode provided with negative electrode active material, Have a separator arranged between said negative electrode and said anode, and an alkali electrolyte held at said separator, and said positive active material, An alkaline battery by which is provided with a core layer containing nickel hydroxide and a surface layer which covers said core layer including a cobalt compound, and oxidation treatment is carried out using an oxidizer into an alkaline aqueous solution.

[Claim 11]An anode provided with positive active material of a nickel hydroxide system, and a negative electrode provided with negative electrode active material, Have a separator arranged between said negative electrode and said anode, and an alkali electrolyte held at said separator, and said positive active material, An alkaline battery which is provided with a core layer containing nickel hydroxide and a surface layer which covers said core layer including oxy cobalt hydroxide and with which the oxidation number of nickel in said nickel hydroxide is set as 2.04-2.40.

[Claim 12]Discharge reserve is 15% or less of alkaline battery.

[Claim 13]The sum total of discharge reserve and charge reserve is 40% or less of alkaline battery of negative-electrode capacity.

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to positive active material for positive active material and a manufacturing method for the same, an anode and a storage battery, especially alkaline batteries and a manufacturing method for the same, the anode for alkaline batteries, and an alkaline battery.

[0002]

[Description of the Prior Art]The nickel hydrogen storage battery which is one sort of an alkaline battery, Compared with the Ni Cd battery which is one sort of the same alkaline battery, it has a high energy density, And excluding harmful cadmium, since there is little fear of environmental pollution, it is widely used as a power supply for portable sized electronic equipment, such as a

cellular phone, a small power tool, and a small personal computer.

Demand is growing by leaps and bounds with spread of these sized electronic equipment.

As for above-mentioned portable sized electronic equipment, the installing space of a power supply is greatly restricted by progress of a miniaturization and a weight saving.

Power consumption is increasing with one of these, and multi-functionalization.

For this reason, it is pressed for the nickel hydrogen storage battery used for such sized electronic equipment by the necessity of a miniaturization and high-capacity-izing of attaining simultaneously SUBJECT which is [each other] contrary.

[0003]By the way, generally the nickel hydrogen storage battery has the anode provided with the nickel hydroxide system active material, and the negative electrode provided with the hydrogen storing metal alloy. The nickel hydroxide system active material used for the anode contains cobalt compounds, such as cobalt hydroxide, in order to improve conductivity and to usually improve a capacity factor. It oxidizes at the time of initial charging, and is converted into oxy cobalt hydroxide, this oxy cobalt hydroxide forms a conductive network in nickel hydroxide, and this cobalt compound is raising the capacity factor of the anode. However, since the oxy cobalt hydroxide which the reaction which oxy cobalt hydroxide generates with an anode at the time of initial charging is an irreversible reaction, and was generated once is not changed into the original cobalt compound at the time of discharge, It is necessary to provide the capacity (discharge reserve) which can be discharged superfluously in the negative-electrode side at the time of the superfluous capacity of the part equivalent to the capacity at the time of the cobalt compound by the side of an anode converting into oxy cobalt hydroxide at the time of initial charging, a paraphrase, then discharge.

[0004]Oxygen gas generates a nickel hydrogen storage battery in the anode side at the time of overcharge. Since this oxygen gas causes an internal pressure rise in an enclosed type cell, it can cause shortening of the battery life accompanying liquid leakage as a result. Therefore, in order to absorb the oxygen gas generated with the anode with the hydrogen storing metal alloy by the side of a negative electrode and to consume it, it is necessary to provide the capacity (charge reserve) which can be charged superfluously in the negative-electrode side, and to absorb the oxygen gas generated in the charge reserve portion in a nickel hydrogen storage battery.

[0005]As for the nickel hydrogen storage battery, from the above situations, the capacity of the negative electrode is greatly set up compared with the capacity of an anode.

It is set up so that charge-and-discharge capacity may be regulated by the capacity of an anode (anode regulation method).

[0006]Therefore, since the nickel hydrogen storage battery can attain high capacity-ization if the capacity of an anode is raised, but it also needs to raise the capacity of a negative electrode simultaneously in consideration of discharge reserve and charge reserve in connection with it if the capacity of an anode is raised, a miniaturization becomes difficult.

[0007]The purpose of this invention can attain high capacity-ization, controlling increase of negative-electrode capacity, and there is in realizing positive active material for alkaline batteries which cannot cause the internal pressure rise of a cell further easily.

[0008]

[Means for Solving the Problem]Positive active material for alkaline batteries concerning this invention is used in order to manufacture an anode for alkaline batteries, and it is provided with a core layer containing nickel hydroxide and a surface layer which covers a core layer including a cobalt compound, and oxidation treatment is carried out using an oxidizer into an alkaline

aqueous solution.

[0009]Positive active material for alkaline batteries concerning other standpoints of this invention, It is used in order to manufacture an anode for alkaline batteries similarly, and it has a core layer containing nickel hydroxide and a surface layer which covers a core layer including oxy cobalt hydroxide, and the oxidation number of nickel in nickel hydroxide is set as 2.04-2.40.

[0010]A manufacturing method of positive active material for alkaline batteries concerning this invention, A process of adding a nickel hydroxide system material provided with a core layer containing nickel hydroxide and a surface layer which covers a core layer including a cobalt compound in an alkaline aqueous solution, and a process of adding an oxidizer and oxidizing nickel hydroxide system material in an alkaline aqueous solution are included.

[0011]Here, a cobalt compound is cobalt hydroxide, for example. An alkaline aqueous solution is set as not less than 60 **, for example, including at least one of a potassium hydrate and sodium hydroxide. An oxidizer is at least one chosen from a group which consists of potassium peroxodisulfate, peroxydisulfuric-acid sodium, ammonium peroxodisulfate, and sodium hypochlorite, for example. An addition of an oxidizer is usually set up so that the oxidation number of nickel in nickel hydroxide may be set to 2.04-2.40.

[0012]An anode for alkaline batteries concerning this invention is provided with the following.
Charge collector.

An active material arranged at a charge collector.

Here, an active material is provided with a core layer containing nickel hydroxide and a surface layer which covers a core layer including a cobalt compound, and oxidation treatment is carried out using an oxidizer into an alkaline aqueous solution.

[0013]An anode for alkaline batteries concerning other standpoints of this invention is provided with the following.

Charge collector.

An active material arranged at a charge collector.

Here, an active material is provided with a core layer containing nickel hydroxide and a surface layer which covers a core layer including oxy cobalt hydroxide, and the oxidation number of nickel in nickel hydroxide is set as 2.04-2.40.

[0014]An alkaline battery of this invention is provided with the following.

An anode provided with positive active material of a nickel hydroxide system.

A negative electrode provided with negative electrode active material.

A separator arranged between a negative electrode and an anode.

An alkali electrolyte held at a separator.

Positive active material is provided with a core layer containing nickel hydroxide and a surface layer which covers a core layer including a cobalt compound, and oxidation treatment is carried out using an oxidizer into an alkaline aqueous solution.

[0015]An alkaline battery concerning other standpoints of this invention is provided with the following.

An anode provided with positive active material of a nickel hydroxide system.

A negative electrode provided with negative electrode active material.

A separator arranged between a negative electrode and an anode.

An alkali electrolyte held at a separator.

Positive active material is provided with a core layer containing nickel hydroxide and a surface layer which covers a core layer including oxy cobalt hydroxide, and the oxidation number of nickel in nickel hydroxide is set as 2.04-2.40.

[0016]Discharge reserve of an alkaline battery concerning a standpoint of further others of this invention is 15% or less.

[0017]The sum total of discharge reserve and charge reserve of an alkaline battery concerning a standpoint of further others of this invention is 40% or less of negative-electrode capacity.

[0018]

[Embodiment of the Invention]The positive active material for alkaline batteries of positive-active-material this invention for alkaline batteries is used in order to manufacture the anode for alkaline batteries, and it can be manufactured through the following processes. First, nickel hydroxide system material is prepared. The nickel hydroxide system material used here is provided with the core layer containing nickel hydroxide and the surface layer which covers the core layer concerned.

[0019]The nickel hydroxide contained in a core layer usually has alpha type nickel hydroxide (alpha-nickel (OH)₂) and preferred beta type nickel hydroxide (beta-nickel (OH)₂), although it is used as positive active material for alkaline batteries and publicly known various kinds are not limited in particular. Although a core layer consists only of nickel hydroxide, what contains at least one element in cobalt, zinc, magnesium, cadmium, aluminum, and manganese in the state of dissolution during the crystal of nickel hydroxide is preferred.

[0020]Here, when cobalt is contained during the crystal of nickel hydroxide, in the positive active material of this invention, charging potential can be shifted to the ** side, and the potential difference of charging potential and oxygen evolution potential can be set up greatly. As a result, the alkaline battery using this positive active material can raise the charging efficiency under an elevated temperature.

[0021]During the crystal of nickel hydroxide, when [of zinc, magnesium, and the cadmium] at least one of zinc and cadmium is contained especially at least one, It can control effectively that gamma-NiOOH which causes swelling of a nickel hydroxide system active material at an especially charging end term generates at the time of charge. For this reason, swelling of an anode may be controlled, as a result, the maldistribution by the side of the anode of an electrolysis solution is eased, and, as for the alkaline battery using this positive active material, a charge-and-discharge cycle life may be improved.

[0022]When using alpha-nickel (OH)₂ as nickel hydroxide and at least one of aluminum and manganese is contained during the crystal, Unstable alpha-nickel (OH)₂ can be stabilized in the high-concentration alkali electrolyte usually used in an alkaline battery (.). Namely, it can control that alpha-nickel (OH)₂ carries out a shape change to beta-nickel (OH)₂, As a result, since it becomes easy to use the oxidation-reduction reaction of alpha-nickel (OH)₂ and gamma-NiOOH which is the high order oxide as a charge-and-discharge reaction, it becomes possible to attain high capacity-ization of an anode. Namely, when beta-nickel (OH)₂ is used, To the reversible reaction (oxidation-reduction reaction) between beta-nickel (OH)₂ concerned and beta-NiOOH being 1 electronic reaction, since the reversible reaction (oxidation-reduction reaction) of alpha-nickel (OH)₂ and gamma-NiOOH is 1.5 electronic reaction, high capacity-ization of an anode may be attained. Since swelling of an anode can be collectively controlled when alpha-nickel (OH)₂ is used, it also becomes possible to aim at an improvement of the charge-and-discharge cycle life of an alkaline battery.

[0023]On the other hand, a surface layer is arranged so that the surface of an above-mentioned core layer may be covered, and it contains the cobalt compound. Although the cobalt compound used here is 1 cobalt oxide or cobalt hydroxide, its cobalt hydroxide is usually preferred at the point which oxidizes easily in the oxidation treatment process mentioned later, and is easy to

generate oxy cobalt hydroxide.

[0024]As for the rate of the surface layer occupied in an above-mentioned nickel hydroxide system material, it is usually preferred to be set up to 4 to 10% of the weight, and it is more preferred to be set up to 4 to 8% of the weight. When the rate of a surface layer is less than 4 % of the weight, it may become difficult for the conductivity of the positive active material of this invention not to fully increase, but to raise a capacity factor. On the contrary, since the amount of nickel hydroxide will decrease relatively when exceeding 10 % of the weight, there is a possibility of causing capacity lowering.

[0025]The above nickel hydroxide system materials can be manufactured as follows, for example. First, the solution of nickel sulfate or nickel nitrate is prepared. And, stirring this solution violently, after adding ammonium sulfate as an ammonium ion supply body and making ammine complex ion generate in this solution. As pH maintained in 8-12 to the solution concerned, sodium hydroxide solution is dropped, and a nickel hydroxide particle is deposited. When manufacturing that by which the above elements are contained in the state of dissolution during the crystal of nickel hydroxide, the salt (for example, sulfate of zinc) of the element required in the solution of nickel sulfate or nickel nitrate is added at a predetermined rate. Thus, when it sets, into the nickel hydroxide which deposits, the element concerned may be introduced in the state of dissolution. The manufacturing method of such a nickel hydroxide particle is publicly known, for example, is indicated to JP,H2-30061,A.

[0026]Incidentally, in the manufacturing process of the above nickel hydroxide particles, when the pH of the above-mentioned solution while dropping sodium hydroxide solution is maintained to 10-12, the particles of beta-nickel (OH)₂ are obtained, When the pH of the above-mentioned solution is maintained to 8-10, the particles of alpha-nickel (OH)₂ are obtained.

[0027]Next, the obtained nickel hydroxide particle is dried, this nickel hydroxide particle is supplied in the solution adjusted to pH 8-13 using ammonium sulfate and sodium hydroxide, and nickel hydroxide solution is prepared. And this nickel hydroxide solution is stirred, as pH maintained in 8-13 in that state, cobalt sulfate solution and sodium hydroxide solution are dropped, and nickel hydroxide solution is held for 10 minutes - about 6 hours, maintaining pH in about eight to 13 range after the end of dropping. The nickel hydroxide system material made into the purpose provided with above core layers and surface layers by this is obtained. The method of doing in this way and providing the enveloping layer of cobalt hydroxide on the surface of a nickel hydroxide particle is publicly known, for example, is indicated to JP,62-234867,A.

[0028]The positive active material of this invention can be manufactured if the nickel hydroxide system material produced by making it above is oxidized using an oxidizer in an alkaline aqueous solution. Here, first, an alkaline aqueous solution is prepared and nickel hydroxide system material is thrown in in this alkaline aqueous solution. Although an available alkaline aqueous solution in particular is not limited, it usually contains at least one of a potassium hydrate and sodium hydroxide here. When such an alkaline aqueous solution is used, the effect that generation of gamma-NiOOH is controlled can be expected.

[0029]As for an alkaline aqueous solution, it is preferred that temperature is set as not less than 60 **. If the alkaline aqueous solution set as such a temperature is used, realization of positive active material with big service capacity is possible. When the temperature of the alkaline aqueous solution is set as not less than 80 **, realization of the positive active material whose high rate discharging characteristic is still better is possible. When the temperature of the alkaline aqueous solution is set as not less than 100 **, realization of the positive active material

whose discharge recovery capacity after overdischarge is still better is possible. Although the maximum in particular of the temperature of an alkaline aqueous solution is not limited, it is preferred to usually set below to the boiling point under ordinary pressure.

[0030]Next, an oxidizer is added in an above-mentioned alkaline aqueous solution, and the nickel hydroxide system material included in the solution concerned is oxidized. The surface layer which constitutes the above-mentioned nickel hydroxide system material oxidizes by this, and the cobalt compound contained in the surface layer concerned is converted into oxy cobalt hydroxide of high conductivity. Since this oxy cobalt hydroxide can form an effective conductive network to nickel hydroxide by the side of a core layer, can improve the conductivity of nickel hydroxide effectively and can raise that capacity factor, it can raise the capacity of positive active material.

[0031]Although the oxidizer in particular used here is not limited and are various kinds of publicly known things, Oxidizing power in that it is large and nickel hydroxide system material can be oxidized efficiently, Potassium peroxodisulfate ($K_2S_2O_8$), peroxydisulfuric-acid sodium ($Na_2S_2O_8$), It is preferred to use at least one chosen from the group which consists of ammonium peroxodisulfate ($(NH_4)_2S_2O_8$) and sodium hypochlorite ($NaClO$).

[0032]In such an oxidation treatment process, the addition of an above-mentioned oxidizer, Since it changes according to the kind of oxidizer, it cannot generally specify, but it is preferred to set up so that the oxidation number of nickel in the nickel hydroxide contained in the above-mentioned core layer which constitutes the nickel hydroxide system material used as an oxidation treatment object may be set to 2.04-2.40. Since discharge reserve becomes is hard to be reduced at the negative-electrode side of the alkaline battery containing the anode which used the positive active material of this invention and it becomes that it is hard to increase charge reserve, when this oxidation number is less than 2.04, There is a possibility that it may become difficult to absorb the oxygen gas emitted in the anode side at the time of overcharge by charge reserve by the side of a negative electrode, and it may become difficult to control the internal pressure rise of the storage battery concerned as a result. On the other hand, when this oxidation number exceeds 2.40, in the alkaline battery containing the anode which used the positive active material of this invention, cell capacity may become negative-electrode regulation, service capacity may fall, and, as a result, a cycle life may become short.

[0033]The above-mentioned oxidation number is the value measured by the ferrous sulfate method. Specifically, the amount of active oxygen contained in nickel hydroxide is calculated first. Here, weighing of 0.1 g of powder (sample powder) and the ferrous ammonium sulfate 1g of nickel hydroxide is carried out, and this is added to the acetic acid solution of the 20 volume % concentration set as 5 **. And after stirring for about 3 to 10 hours and making it dissolve thoroughly, this solution is titrated using the potassium permanganate solution of 1/10N (0.02 mol/l), and the amount of active oxygen is computed from the following formula (1).

[0034]

[Equation 1]

活性酸素量($mg / 100mg$ 試料)

$$= 8 \times \left(\frac{X F e}{392.14} - \frac{0.1 \times f \times V}{1000} \right) \times \left(\frac{100}{X s p} \right)$$

• • • (1)

[0035]As for the amount of weighing of ferrous ammonium sulfate (g), and V, the factor of a

potassium permanganate solution and Xsp of the titration value (ml) of a potassium permanganate solution and f are [XFe] the amounts of weighing of sample powder (g) among a formula (1).

[0036]Next, the quantitative analysis of the nickel amount (% of the weight) contained in sample powder is carried out by methods, such as ICP emission spectrometry and an atomic absorption method, and the oxidation number of nickel in nickel hydroxide is computed from the following formula (2).

[0037]

[Equation 2]

$$\text{酸化数} = \left\{ 1 + \frac{(\text{活性酸素量} / 16000)}{(\text{ニッケル量} / 58690)} \right\} \times 2$$

• • • (2)

[0038]The anode for alkaline batteries of anode this invention for alkaline batteries arranges the above-mentioned positive active material applied to this invention to a charge collector. The charge collector used here is not limited especially if usually used in the anode for alkaline batteries, but it is preferred to use a metal porous body, reticulum, or perforated plate from it being densely filled up with above-mentioned positive active material, and being easy to make it hold.

[0039]As a metal porous body, it is preferred to use a letter metal porous body of foaming. A letter metal porous body of foaming is a sponge-like metal body, for example, after carrying out electroless deposition of the metal to foamed resin, such as urethane foam, if foamed resin is heated and removed, it can manufacture.

[0040]It is preferred that a metal fiber uses a reticulum which became entangled in three dimensions, for example, a nonwoven fabric, as a metal reticulum, for example.

[0041]As a metal perforated plate, a punching metal and an expanded metal can be mentioned, for example.

[0042]An anode of this invention can be manufactured if above-mentioned positive active material applied to this invention to an above-mentioned collecting electrode plate is arranged. Here, first, water is added to above-mentioned positive active material, and a paste is prepared. Under the present circumstances, thickeners, such as carboxymethyl cellulose (CMC) and methyl cellulose (MC), may be beforehand dissolved in water if needed. Binders, such as polytetrafluoroethylene and a styrene butadiene rubber, may be added if needed. Next, a prepared paste is applied to a charge collector and it dries. When a charge collector is the above metal porous bodies, a reticulum, or a perforated plate, it is preferred to pressurize after desiccation and to fill up an inside of a charge collector with positive active material densely.

[0043]Above-mentioned positive active material used in an anode of this invention, Since oxidation treatment of the above-mentioned nickel hydroxide system material is beforehand carried out using an oxidizer into an alkali solution, before initial charging is incorporated and carried out to an alkaline battery, a cobalt compound already contained in a surface layer is converted into oxy cobalt hydroxide of high conductivity. Therefore, this anode has a more effective conductive network compared with the conventional anode, conductivity is high and its capacity factor is high. As a result of converting beforehand into oxy cobalt hydroxide a cobalt compound contained in a surface layer of positive active material, this anode cannot form discharge reserve in a negative electrode easily at the time of initial charging of an alkaline

battery which used it. For this reason, since the alkaline battery using this anode can reduce discharge reserve of a negative electrode compared with a case where the conventional anode is used and can raise substantial charge-and-discharge capacity by the side of a negative electrode, it can attain high capacity-ization, controlling increase of negative-electrode capacity.

[0044]That is, since this anode can raise substantial charge-and-discharge capacity by the side of a negative electrode as above-mentioned, it can reduce the amount of negative electrode active material used. For this reason, if this anode is used, a miniaturization of an alkaline battery can be attained, maintaining charge-and-discharge capacity. Or since a reduced part of discharge reserve can be appropriated for the increase in positive active material when maintaining the amount of negative electrode active material used, high capacity-ization can be attained, maintaining a size of an alkaline battery.

[0045]As a result of this anode's being able to reduce discharge reserve of a negative electrode, it becomes possible to appropriate a part for that reduction for charge reserve of a negative electrode. Therefore, since the alkaline battery using this anode can absorb effectively gas (oxygen gas etc.) produced at the time of overcharge by charge reserve of a negative electrode, it becomes difficult to cause an internal pressure rise, and a charge-and-discharge cycle life may be improved as a result.

[0046]One gestalt of operation of an alkaline battery concerning alkaline battery this invention is shown in drawing 1. In a figure, the alkaline battery 1 is a nickel hydrogen storage battery, and is mainly provided with the anode 3, the negative electrode 4, the separator 5, and an electrolysis solution (not shown) which have been arranged in the case 2 and the case 2 concerned.

[0047]The case 2 is an in general cylindrical container which has the opening 2a in the upper part, and the base part is set as a negative pole terminal. The anode 3, the negative electrode 4, and the separator 5 are band-like members which all have pliability, and they are arranged in the case 2 in the state where it was rolled round spirally, the anode 3 and the negative electrode 4 sandwiching the separator 5. moreover -- the opening 2a of the case 2 being in a state where an electrolysis solution was poured in into the case 2, and inserting the insulating gasket 6 -- the obturation board 7 -- liquid -- it is blocked densely. The obturation board 7 has the positive pole terminal 8 on the upper surface. This positive pole terminal 8 is connected to the anode 3 by the lead 9 which electrically connects the obturation board 7 and the anode 3.

[0048]The anode 3 used in such an alkaline battery 1 is an anode for alkaline batteries concerning above-mentioned this invention. Namely, it has a core layer containing nickel hydroxide and a surface layer which covers the core layer concerned including a cobalt compound, a thing provided with an active material by which oxidation treatment was carried out using an oxidizer into an alkaline aqueous solution -- or, It has a core layer containing nickel hydroxide and a surface layer which covers the core layer concerned including oxy cobalt hydroxide, and the oxidation number of nickel in nickel hydroxide is set as 2.04-2.40.

[0049]Although the negative electrode 4 is used for various kinds of publicly known nickel hydrogen storage batteries and is not especially limited, it arranges an active material which contains a hydrogen storing metal alloy to a charge collector which usually has pliability.

[0050]The separator 5 is for insulating the anode 3 and the negative electrode 4 electrically, and holding an electrolysis solution, is used in various kinds of publicly known nickel hydrogen storage batteries, and is not limited in particular.

[0051]An electrolysis solution is various kinds of alkaline aqueous solutions used in a publicly known nickel hydrogen storage battery, and although they are not limited in particular, it is the solution in which at least one, such as a potassium hydrate, lithium hydroxide, and sodium

hydroxide, was dissolved, for example.

[0052]However, in this alkaline battery 1, it is preferred to use what added both lithium hydroxide, and both [one side or] to a potassium hydroxide solution or a potassium hydroxide solution, and was dissolved in it as an electrolysis solution. Since generation of gamma-NiOOH is controlled in an active material of the anode 3 when such an electrolysis solution is used, charging efficiency of the alkaline battery 1 can be raised. As for the amount of such electrolysis solution used, it is usually preferred to be set as 1.0-1.3 ml per capacity 1 Ah of the anode 3. When this amount used is less than 1.0 ml, there is a possibility that a charge-and-discharge cycle life of the alkaline battery 1 may become short. On the contrary, since gas absorption ability in the negative electrode 4 falls when exceeding 1.3 ml, there is a possibility that it may become difficult to control an internal pressure rise of the alkaline battery 1.

[0053]As a result of using an above-mentioned thing concerning this invention for such an alkaline battery 1 as the anode 3, discharge reserve in the negative electrode 4 can become 15% or less of the capacity of the negative electrode 4. Or the sum total of discharge reserve and charge reserve in the negative electrode 4 can become 40% or less of the capacity of the negative electrode 4. Therefore, since substantial charge-and-discharge capacity by the side of the negative electrode 4 increases compared with the conventional thing, this alkaline battery 1 can attain high capacity-ization. Since substantial charge-and-discharge capacity can be increased to the negative-electrode 4 side, more specifically, this alkaline battery 1 can be high-capacity-ized, maintaining the same size as the conventional alkaline battery. Or it can constitute in small size more, maintaining capacity comparable as the conventional thing. And since the anode 3 can demonstrate the above effects, this alkaline battery 1 has a life, especially a good charge-and-discharge cycle life compared with the conventional nickel hydrogen storage battery.

[0054]Although this embodiment explained a case where positive active material and an anode concerning this invention were applied to a nickel hydrogen storage battery to an example, positive active material and an anode of this invention can be similarly used in other alkaline batteries including a Ni Cd battery.

[0055]

[Example]The mixed water solution of comparative example 1 nickel nitrate, a cobalt nitrate, and zinc nitrate is used, pH of reaction time was set as 11-12, and cobalt and zinc obtained 1 % of the weight and the high-density nickel hydroxide powder which dissolved 5% of the weight by hydroxide conversion in accordance with the method indicated to JP,H2-30061,A, respectively. As a result of investigating the crystal structure of this powder by powder X-ray diffractometry, it checked that this nickel hydroxide was beta type nickel hydroxide whose grating constants are $a = 4.64 \text{ \AA}$ and $c = 3.11 \text{ \AA}$. Next, the method indicated to JP,62-234867,A was applied to the obtained nickel hydroxide powder, and the end of nickel hydroxide system material powder (positive active material) it consists of a nickel hydroxide particle by which the enveloping layer of cobalt hydroxide was formed in the surface was prepared. In this end of nickel hydroxide system material powder, the quantity of the enveloping layer of cobalt hydroxide was 6 % of the weight. It was 2.00 when the oxidation number of nickel in nickel hydroxide was measured in accordance with the above-mentioned ferrous sulfate method about this positive active material.

[0056]The sodium hydroxide solution of 14N set as 1-550 ** of working example was prepared, and the end of nickel hydroxide system material powder it was obtained by the comparative example 1 in this solution was supplied and stirred. Then, into the solution concerned, potassium peroxodisulfate ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) was added so that the oxidation number of nickel in nickel hydroxide

might be set to 2.05, 2.10, 2.15, 2.20, and 2.40, and stirring was continued over 2 hours. The end of nickel hydroxide system material powder was rinsed and dried after the end of stirring, and the positive active material which the surface makes the purpose of consisting of a nickel hydroxide particle covered with oxy cobalt hydroxide was obtained.

[0057]The result of having measured the oxidation number of nickel in nickel hydroxide by the above-mentioned ferrous sulfate method about the obtained positive active material is shown in Table 1. The result of the comparative example 1 is also collectively shown in Table 1.

[0058]

[Table 1]

表 1

	酸化数
比較例 1	2. 0 0
実施例 1	2. 0 4
実施例 2	2. 1 0
実施例 3	2. 1 4
実施例 4	2. 1 9
実施例 5	2. 3 5

[0059]After having added the solution which dissolved the thickener to the positive active material obtained, respectively by working example 6-10, comparative example 2 working example 1-5, and the comparative example 1, making it paste state and filling up a nickel porous body board with this paste, it pressed, and thickness adjustment was carried out and the anode board was obtained. The Electrochemistry Sub-Division capacity of this anode board assumed 1 electronic reaction of nickel(II)->nickel(III), computed it based on the following formula, and was set as per [nickel element 1 in positive active material g] and 456.47mAh.

[0060]

[Formula 1]



[0061]on the other hand -- MmNiAlCoMn (Mm is a misch metal -- La.) Hydrogen storing metal alloy powder with a particle diameter of 75 micrometers or less shown with the presentation of being a mixture of the rare earth element which consists of Ce, Pr, and Nd was prepared, the polytetrafluoroethylene which is the solution and the binder which dissolved the thickener to this hydrogen storing metal alloy powder was added, and the paste was prepared. After applying this

paste to both sides of a punching metal and drying, it pressed, and thickness adjustment was carried out and the negative electrode plate was obtained. The capacity of this negative electrode plate was set up by 1.6 times the capacity of an above-mentioned anode board. In this negative electrode plate, the sum total of discharge reserve and charge reserve becomes 37.5% of negative-electrode capacity.

[0062]The obtained anode board and the negative electrode plate were spirally rolled round on both sides of the separator with a thickness of 0.12 mm which consists of a nonwoven fabric of polyolefin-system-resin textiles, and the electrode group was manufactured. And after preparing the cylindrical metal casing whose thickness of the side is 0.18 mm and storing an electrode group in this metal casing, 1.16 ml per anode capacity 1Ah of electrolysis solutions which consist of a potassium hydroxide solution of 7N and lithium hydroxide solution of 1N were poured in. And metal casing was obturated using the metal lid object provided with the safety valve, and the cylindrical nickel hydrogen storage battery of six kinds of AA sizes with which anode boards differ was obtained. The positive active material used with each nickel hydrogen storage battery is as being shown in Table 2.

[0063]

[Table 2]

表 2

蓄電池	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	比較例 2
正極 活物質	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1

[0064]Nickel-hydroxide-powder 90 weight section which contains comparative example 3 cobalt and zinc in the state of dissolution, and 1 cobalt-oxide 10 weight section were mixed, and positive active material was prepared. After having added the solution which dissolved the thickener in this positive active material, preparing the paste and filling up a nickel porous substrate with this paste, it pressed, and thickness adjustment was carried out and the anode board was obtained.

[0065]On both sides of the same separator as what used the obtained anode board and the same negative electrode plate as what was used by working example 6-10 and the comparative example 2 which have one 1.75 times the capacity of this by working example 6-10 and the comparative example 2, it rolled round spirally, and the electrode group was manufactured. And after preparing the cylindrical metal casing whose thickness of the side is 0.25 mm and storing an electrode group in this metal casing, 1.52 ml per anode capacity 1Ah of electrolysis solutions which consist of a potassium hydroxide solution of 7N and lithium hydroxide solution of 1N were poured in. And metal casing was obturated using the metal lid object provided with the safety valve, and the cylindrical nickel hydrogen storage battery of AA size was obtained.

[0066]The next evaluation was carried out about the nickel

hydrogen storage battery obtained by evaluation 1 working example 6-10 and the comparative example 2.

(Service capacity) After charging each storage battery by the charging current 0.1C under 20 ** temperature environment for 15 hours and stopping for 1 hour, final voltage was discharged as 1.0V by the discharge current 0.2C. And after carrying out the four-cycle loop of this charge-and-discharge process, the service capacity of 5 cycle eye was investigated. A result is shown in drawing 2. Although it turns out that good service capacity can be attained, each storage battery of drawing 2 to working example 6-10 and the comparative example 2 is collectively understood that service capacity may fall, when the oxidation number of nickel in nickel hydroxide in positive active material exceeds 2.40.

[0067](Change of inter cell pressure) About each nickel hydrogen storage battery of working example 6-8 and the comparative example 2, change of the inter cell pressure at the time of a charging and discharging cycle repetition was investigated. Here, it equips with the pressure sensor for internal pressure measurement to each nickel hydrogen storage battery which is applicable, Under 20 ** temperature environment, after charging for 1.5 hours and stopping by the charging current 1.0C for 1 hour, the storage battery internal pressure of 10 cycle repetition and 10 cycle eye was investigated for the process of discharging final voltage as 1.0V by the discharge current 1.0C. A result is shown in drawing 3. As for drawing 3, the storage battery of working example 6-8 shows that the rise of internal pressure does not take place easily compared with the storage battery of the comparative example 2. In the positive active material especially used for the anode board, it turns out that the rise of internal pressure is controlled as the oxidation number of nickel in nickel hydroxide becomes large. When an example is taken by the working pressure (1.5MPa) of the safety valve usually used in a cylindrical nickel hydrogen storage battery, in positive active material, the oxidation number of nickel in nickel hydroxide is understood that setting or more to 2.04 is preferred.

[0068](Measurement of discharge reserve) After neglecting it after the repetition of charge and discharge of ten above-mentioned cycles for 1 hour about each nickel hydrogen storage battery of working example 6-8 and the comparative example 2 which investigated change of inter cell pressure, 0.2C and final voltage were discharged for discharge current as 1.0V. And each storage battery was disassembled and the negative electrode plate was taken out.

[0069]The same anode board as the anode board used by the comparative example 2 was set as the charging end term state,

and it laminated on both sides of the separator which consists of a corresponding negative electrode plate which picked out each anode board from the storage battery, and polyolefin system resin. And equalization was applied to this laminated material, the cell for an open sand mold examination with superfluous liquid was constituted, and the remaining capacity of the negative electrode was measured. Here, using Hg/HgO as a reference electrode, 0.2C of the anode capacity standard was received in discharge current under 20 °C temperature environment, and the reference electrode was received in final voltage, and it was set as -0.6V, respectively and discharged. A result is shown in drawing 4. Drawing 4 shows that discharge reserve is controlled to 15% or less, and the storage battery of working example 6-8 is in the tendency for discharge reserve to decrease in a negative electrode plate, in the positive active material of an anode board as the oxidation number of nickel in nickel hydroxide increases. Since the total negative-electrode capacity is the same (that is, the total quantity of discharge reserve and charge reserve is the same), each storage battery of working example 6-8 and the comparative example 2 the storage battery of working example 6-8, It is thought that the decrement of discharge reserve was appropriated for the increase in charge reserve in the negative electrode plate, the oxygen gas absorption performance at the time of overcharge increased in the negative electrode plate as a result, and the internal pressure rise was controlled.

[0070]Service capacity was investigated about each nickel hydrogen storage battery obtained by evaluation 2 working example 6-8 and the comparative example 3. Here, under 20 °C temperature environment, after charging for 15 hours and stopping by the charging current 0.1C for 1 hour, final voltage was discharged as 1.0V by the discharge current 0.2C. And the service capacity of the four-cycle repetition and 5 cycle eye was investigated for this charging and discharging cycle. A result is shown in drawing 5. Drawing 5 shows that service capacity is increasing about 20% compared with the thing of the comparative example 3, although the nickel hydrogen storage battery of working example 6-8 has small negative-electrode capacity compared with the thing of the comparative example 3.

[0071]Cobalt and zinc which were obtained in process of the 11 to working example 13 comparative example 1 prepared the same thing as 1 % of the weight and the high-density nickel hydroxide powder which dissolved 5% of the weight by hydroxide conversion, respectively. And the solution containing ammonium sulfate which is an ammonium ion supply body, and sodium hydroxide was prepared, high-density nickel hydroxide powder was thrown in in this solution, and the nickel hydroxide water content solution

was obtained. It was made to supply and react, stirring violently the solution containing cobalt sulfate and the solution containing sodium hydroxide to this nickel hydroxide water content solution, as that pH maintained in 8-13. The end of nickel hydroxide system material powder it consists of a nickel hydroxide particle by which the enveloping layer of cobalt hydroxide was formed in the surface by this was obtained. Under the present circumstances, reaction time was changed suitably, and the amount of enveloping layers of cobalt hydroxide was set up as shown in Table 3.

[0072]

[Table 3]

表 3

実施例	被覆層量 (重量%)
1 1	4
1 2	8
1 3	1 0

[0073]Next, the sodium hydroxide solution of 14N which set temperature as 50 ** was prepared, and the end of nickel hydroxide system material powder it was obtained in the solution concerned was supplied and stirred. Then, into the solution concerned, potassium peroxodisulfate ($K_2S_2O_8$) was added so that the oxidation number of nickel in nickel hydroxide might be set to 2.15, and stirring was continued over 2 hours. The end of nickel hydroxide system material powder was rinsed and dried after the end of stirring, and the positive active material which the surface makes the purpose of consisting of a nickel hydroxide particle covered with oxy cobalt hydroxide was obtained. When the oxidation number of nickel in nickel hydroxide was counted like the case of working example 1-5 about the obtained positive active material, it was checked that it is 2.15. The anode board was manufactured using the obtained positive active material like the case of working example 6-10 and the comparative example 2.

[0074]the evaluation 3 -- the same negative electrode plate as what was used by working example 6-10 and the comparative example 2 which fully performed activation beforehand was prepared. This negative electrode plate and the anode board (the amount of enveloping layers of cobalt hydroxide = 6 % of the weight) used in the anode board and working example 8 which were acquired in working example 11-13, respectively are laminated on both sides of the separator which consists of a nonwoven fabric formed using polyolefin-system-resin textiles, Equalization was

applied to this laminated material and the cell for an open sand mold examination with superfluous liquid was constituted.

[0075]This cell for an open sand mold examination was discharged after charging for 15 hours and stopping by the charging current 0.1C under 20 ** temperature environment for 1 hour until final voltage was set to 0V to Hg/HgO which is a reference electrode. Service capacity when 1C discharge was carried out for this charging and discharging cycle to the four-cycle repetition and 5 cycle eye was investigated. A result is shown in drawing 6. Drawing 6 shows that desirable service capacity can be attained, when the amount of enveloping layers of cobalt hydroxide in the manufacturing process of positive active material is set up to 4% of the weight or more.

[0076]In the manufacturing process of the positive active material concerning 14 to working example 17 working example 3, positive active material was obtained like working example 3 except for the point of having changed the temperature of the sodium hydroxide solution of 14N as shown in Table 4. And the same nickel hydrogen storage battery as working example 8 was manufactured using this positive active material.

[0077]About the nickel hydrogen storage battery obtained in evaluation 4 working example 14-17, under 20 ** temperature environment, after charging for 1.5 hours and stopping by the charging current 1.0C for 1 hour, the process of discharging final voltage as 1.0V by the discharge current 1.0C was repeated, and the service capacity of 5 cycle eye was investigated. A result is shown in Table 4. The result at the time of measuring the same service capacity is collectively shown in Table 4 about the nickel hydrogen storage battery of working example 8. The result of working example 14-17 is a relative index at the time of setting service capacity of working example 8 to 100. Table 4 shows that the cell of working example 14-17 has attained 98 or more relative capacitors of the cell of working example 8, As a result, when the temperature of the sodium hydroxide solution of 14N is set as not less than 60 **, and it is set especially as not less than 80 **, it turns out that a nickel hydrogen storage battery with good service capacity is obtained.

[0078]

[Table 4]

表 4

実施例	水酸化ナトリウム 水溶液温度 (°C)	放電容量
8	50	100
14	60	100
15	80	101
16	100	102
17	120	99

[0079]Next, about each nickel hydrogen storage battery of working example 14-17 and working example 8, under 20 ** temperature environment, after charging for 15 hours and stopping by the charging current 0.1C for 1 hour, final voltage was discharged as 1.0V by the discharge current 1.0C and 3.0C, and high-rate-discharge capacity was investigated. A result is shown in drawing 7. Drawing 7 shows that a nickel hydrogen storage battery with sufficient high-rate-discharge capacity is obtained when the temperature of the sodium hydroxide solution of 14N is set as not less than 80 **.

[0080]After charging each nickel hydrogen storage battery of working example 14-17 and working example 8 by the charging current 0.1C under 20 ** temperature environment for 15 hours and stopping for 1 hour, final voltage was discharged as 1.0V by the discharge current 0.2C, and it was set as the state of a charging end term. In the state, constant resistance was connected for three days under the environment of 60 ** to these cells. Then, again, under 20 ** temperature environment, after charging these cells by the charging current 0.1C for 15 hours and stopping for 1 hour, final voltage was discharged as 1.0V by the discharge current 0.2C, and the discharge recovery capacity (discharge recovery capacity after overdischarge) after a constant ohms connection was investigated. A result is shown in drawing 8. The result shown in drawing 8 is a relative index at the time of setting service capacity before a constant ohms connection to 100. Drawing 8 shows that a nickel hydrogen storage battery with the sufficient discharge recovery capacity after overdischarge is obtained when the temperature of the sodium hydroxide solution of 14N is set as not less than 100 **.

[0081]Replace with the mixed water solution of working example 18 nickel nitrate, a cobalt nitrate, and zinc nitrate, and the mixed water solution of nickel sulfate and aluminum sulfate is used, pH of reaction time was operated like the case of the comparative example 1 except for the point maintained to 8-10,

and the nickel hydroxide powder in which aluminum dissolved 17% of the weight by hydroxide conversion was obtained. As a result of investigating the crystal structure of this powder by powder X-ray diffractometry, it checked that this nickel hydroxide was alpha type nickel hydroxide (alpha-nickel (OH)₂) whose grating constants are $a = 5.31 \text{ \AA}$ and $c = 7.86 \text{ \AA}$. Next, the method indicated to JP, 62-234867, A as well as the case of the comparative example 1 was applied to the obtained nickel hydroxide powder, and the end of nickel hydroxide system material powder it consists of a nickel hydroxide particle by which the enveloping layer of cobalt hydroxide was formed in the surface was prepared. In this end of nickel hydroxide system material powder, the quantity of the enveloping layer of cobalt hydroxide was 6 % of the weight. [0082] Next, the sodium hydroxide solution of 14N set as 50 ** was prepared, and the end of nickel hydroxide system material powder it was obtained in this solution was supplied and stirred. Then, into the solution concerned, potassium peroxodisulfate ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) was added so that the oxidation number of nickel in nickel hydroxide might be set to 2.15, and stirring was continued over 2 hours. The end of nickel hydroxide system material powder was rinsed and dried after the end of stirring, and the positive active material which the surface makes the purpose of consisting of a nickel hydroxide particle covered with oxy cobalt hydroxide was obtained. [0083] After having added the solution which dissolved the thickener to the positive active material obtained in evaluation 5 working example 18, making it paste state and filling up a nickel porous body board with this paste, it pressed, and thickness adjustment was carried out and the anode board was obtained. The Electrochemistry Sub-Division capacity of this anode board was computed like the case of working example 6-10 and the comparative example 2, and was set as per [nickel element 1 in positive active material g] and 456.47mAh. [0084] Next, the same negative electrode plate as what was used by working example 6-10 and the comparative example 2 which fully performed activation beforehand was prepared. This negative electrode plate and an above-mentioned anode board were laminated on both sides of the separator which consists of a nonwoven fabric formed using polyolefin-system-resin textiles, equalization was applied to this laminated material, and the cell for an open sand mold examination with superfluous liquid was constituted. The same cell for an open sand mold examination was constituted using the anode board (nickel hydroxide in positive active material is a thing of beta type nickel hydroxide) used in working example 8. [0085] It discharged after charging for 15 hours and stopping this cell for an open sand mold examination by the charging

current 0.1C under 20 ** temperature environment for 1 hour until final voltage was set to 0V to Hg/HgO which is a reference electrode. The discharge curve of 5 cycle eye after carrying out the four-cycle loop of this charging and discharging cycle is shown in drawing 9. Compared with the cell for an examination which the cell for an examination provided with the anode board of working example 18 which used alpha type nickel hydroxide for the active material from drawing 9 equipped with the anode board of working example 8 which used beta type nickel hydroxide for the active material, service capacity improves about 22% and discharge potential is also further known by having shifted about 50 mV to the ** side. This shows that a higher-output nickel hydrogen storage battery can be attained, when an alpha type thing is used as nickel hydroxide.

[0086]When the aluminum concentration contained in the electrolysis solution in the cell for an examination after an examination was measured and elution of aluminum from the positive active material of working example 18 to the inside of an electrolysis solution was investigated, most elution of aluminum was not accepted. This shows that the shape change of the alpha type nickel hydroxide which contains aluminum in the state of dissolution is not carried out to beta type nickel hydroxide, but it may be maintained by stability also in a high-concentration alkali electrolyte with alpha type.

[0087]

[Effect of the Invention]The positive active material for alkaline batteries of this invention is provided with above core layers and surface layers.

And since oxidation treatment is beforehand carried out into the alkaline aqueous solution, high capacity-ization of an alkaline battery can be attained controlling increase of negative-electrode capacity, and it is further hard to cause the internal pressure rise of an alkaline battery.

[0088]The manufacturing method of the positive active material for alkaline batteries concerning this invention, Since a nickel hydroxide system material provided with above core layers and surface layers is oxidized using an oxidizer in an alkaline aqueous solution, The positive active material for alkaline batteries which can attain high capacity-ization of an alkaline battery and cannot cause the internal pressure rise of an alkaline battery easily can be manufactured controlling increase of negative-electrode capacity.

[0089]Since the positive active material for alkaline batteries of this invention is used for the anode for alkaline batteries concerning this invention, it can attain high capacity-ization of an alkaline battery, controlling increase of negative-

electrode capacity, and cannot cause the internal pressure rise of an alkaline battery further easily.

[0090]In an anode, since the positive active material for alkaline batteries of this invention is used for the alkaline battery of this invention, it can increase the substantial charge-and-discharge capacity by the side of a negative electrode, and can attain high capacity-ization. As a result of using the positive active material for alkaline batteries of this invention, it is hard to produce the rise of internal pressure, and a life may be improved compared with the conventional thing.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1]The notching perspective view of the alkaline battery concerning one gestalt of operation of this invention.

[Drawing 2]The graph which shows the measurement result of the service capacity carried out by the evaluation 1 of working example.

[Drawing 3]The graph which shows the measurement result of the inter cell pressure carried out by the evaluation 1 of working example.

[Drawing 4]The graph which shows the measurement result of the discharge reserve carried out by the evaluation 1 of working example.

[Drawing 5]The graph which shows the measurement result of the service capacity carried out by the evaluation 2 of working example.

[Drawing 6]The graph which shows the measurement result of the service capacity carried out by the evaluation 3 of working example.

[Drawing 7]The graph which shows the evaluation result of the high-rate-discharge capacity carried out by the evaluation 4 of working example.

[Drawing 8]The graph which shows the evaluation result of the discharge recovery capacity carried out by the evaluation 4 of working example.

[Drawing 9]The graph which shows the measurement result of the service capacity carried out by the evaluation 5 of working example.

[Description of Notations]

1 Alkaline battery

3 Anode

4 Negative electrode

5 Separator

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-117842

(P2002-117842A)

(43) 公開日 平成14年4月19日 (2002. 4. 19)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
H 0 1 M 4/52		H 0 1 M 4/52	5 H 0 2 8
4/32		4/32	5 H 0 5 0
10/30		10/30	Z

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2000-307130 (P2000-307130)

(22) 出願日 平成12年10月6日 (2000. 10. 6)

(71) 出願人 000006688

株式会社ユアサコーポレーション

大阪府高槻市古曾部町二丁目3番21号

(72) 発明者 古川 健吾

大阪府高槻市古曾部町二丁目3番21号 株

式会社ユアサコーポレーション内

(72) 発明者 黒▲葛▼原 実

大阪府高槻市古曾部町二丁目3番21号 株

式会社ユアサコーポレーション内

(74) 代理人 100099841

弁理士 市川 恒彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルカリ蓄電池用正極活物質およびその製造方法、アルカリ蓄電池用正極並びにアルカリ蓄電池

(57) 【要約】

【課題】 負極容量の増大を抑制しながら高容量化を達成でき、さらに電池の内圧上昇を招きにくいアルカリ蓄電池用正極活物質を実現する。

【解決手段】 アルカリ蓄電池用正極活物質は、アルカリ蓄電池用正極を製造するために用いられるものであり、水酸化ニッケルを含む芯層と、コバルト化合物を含みかつ芯層を被覆する表面層とを備え、アルカリ水溶液中において酸化剤を用いて酸化処理されている。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】アルカリ蓄電池用正極を製造するために用いられるアルカリ蓄電池用正極活物質であって、水酸化ニッケルを含む芯層と、コバルト化合物を含みかつ前記芯層を被覆する表面層とを備え、アルカリ水溶液中において酸化剤を用いて酸化処理されている、アルカリ蓄電池用正極活物質。

【請求項 2】アルカリ蓄電池用正極を製造するために用いられるアルカリ蓄電池用正極活物質であって、水酸化ニッケルを含む芯層と、オキシ水酸化コバルトを含みかつ前記芯層を被覆する表面層とを備え、前記水酸化ニッケル中のニッケルの酸化数が 2.04～2.40 に設定されている、アルカリ蓄電池用正極活物質。

【請求項 3】水酸化ニッケルを含む芯層と、コバルト化合物を含みかつ前記芯層を被覆する表面層とを備えた水酸化ニッケル系材料をアルカリ水溶液中に添加する工程と、前記アルカリ水溶液中に酸化剤を添加して前記水酸化ニッケル系材料を酸化処理する工程と、を含むアルカリ蓄電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 4】前記コバルト化合物が水酸化コバルトである、請求項 3 に記載のアルカリ蓄電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 5】前記アルカリ水溶液が、水酸化カリウムおよび水酸化ナトリウムのうちの少なくとも 1 つを含みかつ 60℃以上を設定されている、請求項 3 または 4 に記載のアルカリ蓄電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 6】前記酸化剤がペルオキシ二硫酸カリウム、ペルオキシ二硫酸ナトリウム、ペルオキシ二硫酸アンモニウムおよび次亜塩素酸ナトリウムからなる群から選択された少なくとも 1 つである、請求項 3、4 または 5 に記載のアルカリ蓄電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 7】前記水酸化ニッケル中のニッケルの酸化数が 2.04～2.40 になるよう前記酸化剤の添加量を設定する、請求項 3、4、5 または 6 に記載のアルカリ蓄電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 8】集電体と、前記集電体に配置された活物質とを備え、前記活物質は、水酸化ニッケルを含む芯層と、コバルト化合物を含みかつ前記芯層を被覆する表面層とを備え、アルカリ水溶液中において酸化剤を用いて酸化処理されている、アルカリ蓄電池用正極。

【請求項 9】集電体と、前記集電体に配置された活物質とを備え、前記活物質は、水酸化ニッケルを含む芯層と、オキシ水酸化コバルトを含みかつ前記芯層を被覆する表面層とを備え、前記水酸化ニッケル中のニッケルの酸化数が 2.

04～2.40 に設定されている、アルカリ蓄電池用正極。

【請求項 10】水酸化ニッケル系の正極活物質を備えた正極と、負極活物質を備えた負極と、前記負極と前記正極との間に配置されたセパレータと、前記セパレータに保持されたアルカリ電解液とを備え、前記正極活物質は、水酸化ニッケルを含む芯層と、コバルト化合物を含みかつ前記芯層を被覆する表面層とを備え、アルカリ水溶液中において酸化剤を用いて酸化処理されている、アルカリ蓄電池。

【請求項 11】水酸化ニッケル系の正極活物質を備えた正極と、負極活物質を備えた負極と、前記負極と前記正極との間に配置されたセパレータと、前記セパレータに保持されたアルカリ電解液とを備え、前記正極活物質は、水酸化ニッケルを含む芯層と、オキシ水酸化コバルトを含みかつ前記芯層を被覆する表面層とを備え、前記水酸化ニッケル中のニッケルの酸化数が 2.04～2.40 に設定されている、アルカリ蓄電池。

【請求項 12】放電リザーブが 15%以下のアルカリ蓄電池。

【請求項 13】放電リザーブと充電リザーブとの合計が負極容量の 40%以下のアルカリ蓄電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、正極活物質およびその製造方法、正極並びに蓄電池、特にアルカリ蓄電池用正極活物質およびその製造方法、アルカリ蓄電池用正極並びにアルカリ蓄電池に関する。

【0002】

【従来の技術とその課題】アルカリ蓄電池の 1 種であるニッケル-水素蓄電池は、同じアルカリ蓄電池の 1 種であるニッケル-カドミウム蓄電池に比べて高いエネルギー密度を有し、しかも有害なカドミウムを含まず環境汚染のおそれが少ないことから、携帯電話、小型電動工具および小型パーソナルコンピュータ等の携帯用小型電子機器類用の電源として広く利用されており、これらの小型電子機器類の普及とともに需要が飛躍的に増大している。また、上述の携帯用小型電子機器類は、小型化、軽量化の進捗により電源の設置スペースが大きく制限されるようになっており、その一方、多機能化に伴って消費電力が増大している。このため、このような小型電子機器類に用いられるニッケル-水素蓄電池は、小型化と高容量化という、背反し合う課題を同時に達成する必要に迫られている。

【0003】ところで、ニッケル-水素蓄電池は、一般に、水酸化ニッケル系活物質を備えた正極と、水素吸蔵合金を備えた負極とを有している。正極に用いられてい

る水酸化ニッケル系活物質は、通常、導電性を高めて利用率を改善するために、水酸化コバルト等のコバルト化合物を含んでいる。このコバルト化合物は、初期充電時に酸化されてオキシ水酸化コバルトに転換され、このオキシ水酸化コバルトが水酸化ニッケルに導電性ネットワークを形成して正極の利用率を高めている。ところが、初期充電時に正極でオキシ水酸化コバルトが生成する反応は不可逆反応であり、一度生成したオキシ水酸化コバルトは放電時に元のコバルト化合物には変換されないため、負極側においては、正極側のコバルト化合物が初期充電時にオキシ水酸化コバルトに転換する際の容量に相当する分の過剰な容量、換言すると、放電時において過剰に放電可能な容量（放電リザーブ）を設ける必要がある。

【0004】また、ニッケル-水素蓄電池は、過充電時において、正極側で酸素ガスが発生する。この酸素ガスは、密閉型蓄電池においては内圧上昇を招くため、結果的に液漏れに伴う電池寿命の短縮化の原因となり得る。そのため、ニッケル-水素蓄電池では、正極で生成した酸素ガスを負極側の水素吸蔵合金により吸収して消費するために、負極側に過剰に充電可能な容量（充電リザーブ）を設け、その充電リザーブ部分で生成した酸素ガスを吸収する必要がある。

【0005】以上のような事情から、ニッケル-水素蓄電池は、正極の容量に比べて負極の容量が大きく設定されており、充放電容量が正極の容量により規制されるよう設定されている（正極規制方式）。

【0006】従って、ニッケル-水素蓄電池は、正極の容量を高めると高容量化を達成できるわけであるが、正極の容量を高めると、それに伴い放電リザーブおよび充電リザーブを考慮して負極の容量も同時に高める必要があるため、小型化が困難になる。

【0007】本発明の目的は、負極容量の増大を抑制しながら高容量化を達成でき、さらに電池の内圧上昇を招きにくいアルカリ蓄電池用正極活物質を実現することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明に係るアルカリ蓄電池用正極活物質は、アルカリ蓄電池用正極を製造するために用いられるものであり、水酸化ニッケルを含む芯層と、コバルト化合物を含みかつ芯層を被覆する表面層とを備え、アルカリ水溶液中において酸化剤を用いて酸化処理されている。

【0009】本発明の他の見地に係るアルカリ蓄電池用正極活物質は、同じくアルカリ蓄電池用正極を製造するために用いられるものであり、水酸化ニッケルを含む芯層と、オキシ水酸化コバルトを含みかつ芯層を被覆する表面層とを備え、水酸化ニッケル中のニッケルの酸化数が2.04～2.40に設定されている。

【0010】本発明に係るアルカリ蓄電池用正極活物質

の製造方法は、水酸化ニッケルを含む芯層と、コバルト化合物を含みかつ芯層を被覆する表面層とを備えた水酸化ニッケル系材料をアルカリ水溶液中に添加する工程と、アルカリ水溶液中に酸化剤を添加して水酸化ニッケル系材料を酸化処理する工程とを含んでいる。

【0011】ここで、コバルト化合物は、例えば水酸化コバルトである。また、アルカリ水溶液は、例えば、水酸化カリウムおよび水酸化ナトリウムのうちの少なくとも1つを含みかつ60℃以上に設定されている。さらに、酸化剤は、例えば、ペルオキシ二硫酸カリウム、ペルオキシ二硫酸ナトリウム、ペルオキシ二硫酸アンモニウムおよび次亜塩素酸ナトリウムからなる群から選択された少なくとも1つである。酸化剤の添加量は、通常、水酸化ニッケル中のニッケルの酸化数が2.04～2.40になるよう設定する。

【0012】本発明に係るアルカリ蓄電池用正極は、集電体と、集電体に配置された活物質とを備えている。ここで、活物質は、水酸化ニッケルを含む芯層と、コバルト化合物を含みかつ芯層を被覆する表面層とを備え、アルカリ水溶液中において酸化剤を用いて酸化処理されている。

【0013】本発明の他の見地に係るアルカリ蓄電池用正極は、集電体と、集電体に配置された活物質とを備えている。ここで、活物質は、水酸化ニッケルを含む芯層と、オキシ水酸化コバルトを含みかつ芯層を被覆する表面層とを備え、水酸化ニッケル中のニッケルの酸化数が2.04～2.40に設定されている。

【0014】本発明のアルカリ蓄電池は、水酸化ニッケル系の正極活物質を備えた正極と、負極活物質を備えた負極と、負極と正極との間に配置されたセパレータと、セパレータに保持されたアルカリ電解液とを備えている。正極活物質は、水酸化ニッケルを含む芯層と、コバルト化合物を含みかつ芯層を被覆する表面層とを備え、アルカリ水溶液中において酸化剤を用いて酸化処理されている。

【0015】本発明の他の見地に係るアルカリ蓄電池は、水酸化ニッケル系の正極活物質を備えた正極と、負極活物質を備えた負極と、負極と正極との間に配置されたセパレータと、セパレータに保持されたアルカリ電解液とを備えている。正極活物質は、水酸化ニッケルを含む芯層と、オキシ水酸化コバルトを含みかつ芯層を被覆する表面層とを備え、水酸化ニッケル中のニッケルの酸化数が2.04～2.40に設定されている。

【0016】本発明のさらに他の見地に係るアルカリ蓄電池は、放電リザーブが15%以下である。

【0017】本発明のさらに他の見地に係るアルカリ蓄電池は、放電リザーブと充電リザーブとの合計が負極容量の40%以下である。

【0018】

【発明の実施の形態】アルカリ蓄電池用正極活物質

10

20

30

40

50

本発明のアルカリ蓄電池用正極活物質は、アルカリ蓄電池用正極を製造するために用いられるものであり、次のような工程を経て製造することができる。まず、水酸化ニッケル系材料を用意する。ここで用いられる水酸化ニッケル系材料は、水酸化ニッケルを含む芯層と、当該芯層を被覆する表面層とを備えたものである。

【0019】芯層に含まれる水酸化ニッケルは、アルカリ蓄電池用の正極活物質として利用されている公知の各種のものであり、特に限定されるものではないが、通常は、 α 型水酸化ニッケル ($\alpha\text{-Ni(OH)}_2$) や β 型水酸化ニッケル ($\beta\text{-Ni(OH)}_2$) が好ましい。また、芯層は、水酸化ニッケルのみからなるものでもよいが、水酸化ニッケルの結晶中にコバルト、亜鉛、マグネシウム、カドミウム、アルミニウムおよびマンガンのうちの少なくとも1つの元素を固溶状態で含むものが好ましい。

【0020】ここで、水酸化ニッケルの結晶中にコバルトが含まれる場合は、本発明の正極活物質において充電電位を卑側にシフトさせることができ、充電電位と酸素発生電位との電位差を大きく設定することができる。この結果、この正極活物質を用いたアルカリ蓄電池は、高温下での充電効率を向上させることができる。

【0021】また、水酸化ニッケルの結晶中に亜鉛、マグネシウムおよびカドミウムのうちの少なくとも1つ、特に、亜鉛およびカドミウムのうちの少なくとも1つが含まれる場合は、充電時、特に充電末期において、水酸化ニッケル系活物質の膨潤の原因となる $\gamma\text{-NiOOH}$ が生成するのを効果的に抑制することができる。このため、この正極活物質を用いたアルカリ蓄電池は、正極の膨潤が抑制され得、その結果、電解液の正極側への偏在が緩和されて充放電サイクル寿命が改善され得る。

【0022】さらに、水酸化ニッケルとして $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ を用いる場合において、その結晶中にアルミニウムおよびマンガンのうちの少なくとも1つが含まれる場合は、アルカリ蓄電池において通常用いられる高濃度のアルカリ電解液中で不安定な $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ を安定化することができ（すなわち、 $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ が $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ に形態変化するのを抑制することができ）、その結果、 $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ とその高次酸化物である $\gamma\text{-NiOOH}$ との酸化還元反応を充放電反応として利用しやすくなるので、正極の高容量化を達成することが可能になる。すなわち、 $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ を用いた場合は、当該 $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ と $\beta\text{-NiOOH}$ との間の可逆反応（酸化還元反応）が1電子反応であるのに対し、 $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ と $\gamma\text{-NiOOH}$ との可逆反応（酸化還元反応）は1.5電子反応であるため、正極の高容量化が達成され得る。また、 $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ を用いた場合は、正極の膨潤を併せて抑制することができるので、アルカリ蓄電池の充放電サイクル寿命の改善を図ることも可能になる。

【0023】一方、表面層は、上述の芯層の表面を被覆するように配置されたものであり、コバルト化合物を含んでいる。ここで用いられるコバルト化合物は、通常、一酸化コバルトまたは水酸化コバルトであるが、後述する酸化処理工程において酸化され易く、オキシ水酸化コバルトを生成し易い点で水酸化コバルトが好ましい。

【0024】上述の水酸化ニッケル系材料中に占める表面層の割合は、通常、4~10重量%に設定されているのが好ましく、4~8重量%に設定されているのがより好ましい。表面層の割合が4重量%未満の場合は、本発明の正極活物質の導電性が十分に高まらず、利用率を高めるのが困難になる可能性がある。逆に、10重量%を超える場合は、相対的に水酸化ニッケル量が減少することになるので、容量低下を招くおそれがある。

【0025】上述のような水酸化ニッケル系材料は、例えば、次のようにして製造することができる。まず、硫酸ニッケルまたは硝酸ニッケルの水溶液を調製する。そして、この水溶液中にアンモニウムイオン供給体として例えば硫酸アンモニウムを添加してアンミン錯イオンを生成させた後、この水溶液を激しく攪拌しながら、当該水溶液に対してpHが8~12に維持されるように水酸化ナトリウム水溶液を滴下し、水酸化ニッケル粒子を析出させる。なお、水酸化ニッケルの結晶中に上述のような元素が固溶状態で含まれるものを製造する場合は、硫酸ニッケルまたは硝酸ニッケルの水溶液中に必要な元素の塩（例えば硫酸亜鉛）を所定の割合で加えておく。このようにしておく、析出する水酸化ニッケル中には、当該元素が固溶状態で導入され得る。なお、このような水酸化ニッケル粒子の製造方法は公知であり、例えば特開平2-30061号に記載されている。

【0026】因みに、上述のような水酸化ニッケル粒子の製造工程において、水酸化ナトリウム水溶液を滴下中の上記水溶液のpHを10~12に維持した場合は $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ の粒子が得られ、上記水溶液のpHを8~10に維持した場合は $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ の粒子が得られる。

【0027】次に、得られた水酸化ニッケル粒子を乾燥し、この水酸化ニッケル粒子を硫酸アンモニウムと水酸化ナトリウムとを用いてpH8~13に調整された水溶液中に投入し、水酸化ニッケル水溶液を調製する。そして、この水酸化ニッケル水溶液を攪拌し、その状態でpHが8~13に維持されるよう硫酸コバルト水溶液と水酸化ナトリウム水溶液とを滴下し、滴下終了後にpHを8~13程度の範囲に維持しつつ水酸化ニッケル水溶液を10分~6時間程度保持する。これにより、上述のような芯層と表面層とを備えた目的とする水酸化ニッケル系材料が得られる。なお、このようにして水酸化ニッケル粒子の表面に水酸化コバルトの被覆層を設ける方法は公知であり、例えば特開昭62-234867号に記載されている。

【0028】本発明の正極活物質は、上述のようにして得られた水酸化ニッケル系材料をアルカリ水溶液中において酸化剤を用いて酸化処理すると製造することができる。ここでは、まず、アルカリ水溶液を調製し、このアルカリ水溶液中に水酸化ニッケル系材料を投入する。ここで利用可能なアルカリ水溶液は、特に限定されるものではないが、通常は水酸化カリウムおよび水酸化ナトリウムのうちの少なくとも1つを含むものである。このようなアルカリ水溶液を用いた場合は、 γ -NiOOHの生成が抑制される効果を期待することができる。

【0029】また、アルカリ水溶液は、温度が60℃以上に設定されているのが好ましい。このような温度に設定されているアルカリ水溶液を用いると、放電容量が大きな正極活物質の実現が可能である。なお、アルカリ水溶液の温度が80℃以上に設定されている場合は、さらに高率放電特性が良好な正極活物質の実現が可能である。また、アルカリ水溶液の温度が100℃以上に設定されている場合は、さらに過放電後の放電回復容量の良好な正極活物質の実現が可能である。なお、アルカリ水溶液の温度の上限は特に限定されるものではないが、通常は常圧下での沸点以下に設定するのが好ましい。

【0030】次に、上述のアルカリ水溶液中に酸化剤を添加し、当該水溶液中に含まれる水酸化ニッケル系材料を酸化処理する。これにより、上記水酸化ニッケル系材料を構成する表面層が酸化され、当該表面層に含まれるコバルト化合物が高導電性のオキシ水酸化コバルトに転換される。このオキシ水酸化コバルトは、芯層側の水酸化ニッケルに対して効果的な導電性ネットワークを形成し、水酸化ニッケルの導電性を効果的に高めてその利用率を高めることができるので、正極活物質の容量を高めることができる。

【0031】ここで用いられる酸化剤は、特に限定されるものではなく、公知の各種のものであるが、酸化力が大きく、水酸化ニッケル系材料を効率的に酸化処理する*

活性酸素量(mg/100mg試料)

$$= 8 \times \left(\frac{XFe}{392.14} - \frac{0.1 \times f \times V}{1000} \right) \times \left(\frac{100}{Xsp} \right)$$

・・・(1)

【0035】式(1)中、XFeは硫酸第一鉄アンモニウムの秤量量(g)、Vは過マンガン酸カリウム溶液の滴定量(ml)、fは過マンガン酸カリウム溶液のファクター、Xspは試料粉末の秤量量(g)である。

【0036】次に、試料粉末中に含まれるニッケル量 ※

$$\text{酸化数} = \left\{ 1 + \frac{(\text{活性酸素量}/16000)}{(\text{ニッケル量}/58690)} \right\} \times 2$$

・・・(2)

【0038】アルカリ蓄電池用正極

本発明のアルカリ蓄電池用正極は、集電体に対して本発

* ことができる点で、ペルオキシ二硫酸カリウム($K_2S_2O_8$)、ペルオキシ二硫酸ナトリウム($Na_2S_2O_8$)、ペルオキシ二硫酸アンモニウム($(NH_4)_2S_2O_8$)および次亜塩素酸ナトリウム($NaClO$)からなる群から選択された少なくとも1つを用いるのが好ましい。

【0032】このような酸化処理工程において、上述の酸化剤の添加量は、酸化剤の種類に応じて変化するため一概に特定できるものではないが、酸化処理対象となる水酸化ニッケル系材料を構成する上述の芯層に含まれる水酸化ニッケル中のニッケルの酸化数が2.04~2.40になるよう設定するのが好ましい。この酸化数が2.04未満の場合は、本発明の正極活物質を用いた正極を含むアルカリ蓄電池の負極側において、放電リザーブが削減されにくくなり、充電リザーブを増大させるため、過充電時に正極側で発生した酸素ガスを負極側の充電リザーブにより吸収するのが困難になり、結果的に当該蓄電池の内圧上昇を抑制するのが困難になるおそれがある。一方、この酸化数が2.40を超える場合は、本発明の正極活物質を用いた正極を含むアルカリ蓄電池において、電池容量が負極規制になって放電容量が低下する可能性があり、その結果、サイクル寿命が短くなる可能性がある。

【0033】なお、上述の酸化数は、硫酸第一鉄法により測定した値である。具体的には、まず、水酸化ニッケルに含まれる活性酸素量を求める。ここでは、水酸化ニッケルの粉末(試料粉末)0.1gと硫酸第一鉄アンモニウム1gとを秤量し、これを5℃に設定された20体積%濃度の酢酸水溶液に添加する。そして、約3~10時間攪拌して完全に溶解させた後、この溶液を1/10N(0.02mol/l)の過マンガン酸カリウム溶液を用いて滴定し、次の式(1)から活性酸素量を算出する。

【0034】

【数1】

$$= 8 \times \left(\frac{XFe}{392.14} - \frac{0.1 \times f \times V}{1000} \right) \times \left(\frac{100}{Xsp} \right)$$

・・・(1)

※(重量%)を、ICP発光分析法や原子吸光分析法などの方法により定量分析し、次の式(2)から水酸化ニッケル中のニッケルの酸化数を算出する。

【0037】

【数2】

$$\text{酸化数} = \left\{ 1 + \frac{(\text{活性酸素量}/16000)}{(\text{ニッケル量}/58690)} \right\} \times 2$$

・・・(2)

明に係る上述の正極活物質を配置したものである。ここで用いられる集電体は、アルカリ蓄電池用の正極におい

て通常用いられるものであれば特に限定されるものではないが、上述の正極活物質を密に充填して保持させ易いことから、金属製の多孔体、網状体または多孔板を用いるのが好ましい。

【0039】金属製の多孔体としては、発泡状金属多孔体を用いるのが好ましい。発泡状金属多孔体とは、スポンジ状の金属体であり、例えば、発泡ウレタンなどの発泡樹脂に対して金属を無電解メッキした後、発泡樹脂を加熱して除去すると製造することができるものである。

【0040】また、金属製の網状体としては、例えば、金属繊維が三次元的に絡み合った網状体、例えば不織布を用いるのが好ましい。

【0041】さらに、金属製の多孔板としては、例えばパンチングメタルやエキスパンドメタルを挙げることができる。

【0042】本発明の正極は、上述の集電板に対して本発明に係る上述の正極活物質を配置すると製造することができる。ここでは、まず、上述の正極活物質に水を加えてペーストを調製する。この際、必要に応じてカルボキシメチルセルロース（CMC）やメチルセルロース（MC）などの増粘剤を予め水に溶解しておいてもよい。また、必要に応じて、ポリテトラフルオロエチレンやスチレンブタジエンゴムなどの結着剤を添加してもよい。次に、調製したペーストを集電体に対して塗布し、乾燥する。なお、集電体が上述のような金属製の多孔体、網状体または多孔板の場合、乾燥後に加圧し、集電体の内部に正極活物質を密に充填するのが好ましい。

【0043】本発明の正極において用いられる上述の正極活物質は、上述の水酸化ニッケル系材料がアルカリ溶液中において酸化剤を用いて予め酸化処理されたものであるため、アルカリ蓄電池に組み込まれて初期充電される前から、既に表面層に含まれるコバルト化合物が高導電性のオキシ水酸化コバルトに転換されている。したがって、この正極は、従来の正極に比べてより効果的な導電性ネットワークを有し、導電性が高く利用率が高い。また、正極活物質の表面層に含まれるコバルト化合物が予めオキシ水酸化コバルトに転換されている結果、この正極は、それを用いたアルカリ蓄電池の初期充電時において、負極に放電リザーブを形成しにくい。このため、この正極を用いたアルカリ蓄電池は、従来の正極を用いた場合に比べて負極の放電リザーブを削減することができるため、負極容量の増大を抑制しながら高容量化を達成することができる。

【0044】すなわち、この正極は、上述の通り負極側の実質的な充放電容量を高めることができるため、負極活物質の使用量を削減することができる。このため、この正極を用いれば、充放電容量を維持しつつアルカリ蓄電池の小型化を図ることができる。或いは、負極活物質の使用量を維持する場合、放電リザーブの削減分を正極

活物質の増加用に充当することができるので、アルカリ蓄電池の大きさを維持しつつ高容量化を図ることができる。

【0045】また、この正極は、負極の放電リザーブを削減できる結果、その削減分を負極の充電リザーブに充当することが可能になる。したがって、この正極を用いたアルカリ蓄電池は、過充電時に生じるガス（酸素ガスなど）を負極の充電リザーブにより効果的に吸収することができるため、内圧上昇を起こしにくくなり、結果的に充放電サイクル寿命が改善され得る。

【0046】アルカリ蓄電池

本発明に係るアルカリ蓄電池の実施の一形態を図1に示す。図において、アルカリ蓄電池1は、ニッケル-水素蓄電池であり、ケース2と、当該ケース2内に配置された正極3、負極4、セパレータ5および電解液（図示せず）を主に備えている。

【0047】ケース2は、上部に開口部2aを有する概ね円筒状の容器であり、その底面部が負極端子に設定されている。正極3、負極4およびセパレータ5は、いずれも柔軟性を有する帯状の部材であり、正極3と負極4とはセパレータ5を挟みつつ渦巻き状に巻き取られた状態でケース2内に配置されている。また、ケース2の開口部2aは、ケース2内に電解液が注入された状態で、絶縁ガasket6を挟んで封口板7により液密に封鎖されている。なお、封口板7は、上面に正極端子8を有している。この正極端子8は、封口板7と正極3とを電気的に接続するリード9により、正極3に接続されている。

【0048】このようなアルカリ蓄電池1において用いられる正極3は、上述の本発明に係るアルカリ蓄電池用正極である。すなわち、水酸化ニッケルを含む芯層と、コバルト化合物を含みかつ当該芯層を被覆する表面層とを備え、アルカリ水溶液中において酸化剤を用いて酸化処理された活物質を備えたもの、或いは、水酸化ニッケルを含む芯層と、オキシ水酸化コバルトを含みかつ当該芯層を被覆する表面層とを備え、水酸化ニッケル中のニッケルの酸化数が2.04～2.40に設定されているものである。

【0049】また、負極4は、公知の各種のニッケル-水素蓄電池に用いられているものであって特に限定されるものではないが、通常は柔軟性を有する集電体に対して水素吸蔵合金を含む活物質を配置したものである。

【0050】さらに、セパレータ5は、正極3と負極4とを電気的に絶縁しかつ電解液を保持するためのものであって、公知の各種のニッケル-水素蓄電池において用いられるものであり、特に限定されるものではない。

【0051】さらに、電解液は、公知のニッケル-水素蓄電池において用いられる各種のアルカリ水溶液であり、特に限定されるものではないが、例えば、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化ナトリウムなどの少な

くとも1つが溶解された水溶液である。

【0052】但し、このアルカリ蓄電池1においては、電解液として水酸化カリウム水溶液または水酸化カリウム水溶液に水酸化リチウムおよび水酸化ナトリウムの一方または両方を添加して溶解したものをを用いるのが好ましい。このような電解液を用いた場合は、正極3の活物質において γ -NiOOHの生成が抑制されるため、アルカリ蓄電池1の充電効率を高めることができる。また、このような電解液の使用量は、通常、正極3の容量1Ah当たり、1.0~1.3mlに設定されているのが好ましい。この使用量が1.0ml未満の場合は、アルカリ蓄電池1の充放電サイクル寿命が短くなるおそれがある。逆に、1.3mlを超える場合は、負極4におけるガス吸収能が低下するため、アルカリ蓄電池1の内圧上昇を抑制するのが困難になるおそれがある。

【0053】このようなアルカリ蓄電池1は、正極3として本発明に係る上述のものをを用いている結果、負極4における放電リザーブが負極4の容量の15%以下になり得る。或いは、負極4における放電リザーブと充電リザーブとの合計が負極4の容量の40%以下になり得る。したがって、このアルカリ蓄電池1は、従来のものに比べ、負極4側の実質的な充放電容量が増大するので、高容量化を達成することができる。より具体的には、このアルカリ蓄電池1は、負極4側において実質的な充放電容量を増大させることができるため、従来のアルカリ蓄電池と同じサイズを維持しつつ高容量化することができる。或いは、従来のものと同程度の容量を維持しつつ、より小型に構成することができる。しかも、このアルカリ蓄電池1は、正極3が上述のような効果を發揮し得るため、従来のニッケル-水素蓄電池に比べて寿命、特に充放電サイクル寿命が良好である。

【0054】なお、この実施の形態では、本発明に係る正極活物質および正極をニッケル-水素蓄電池に対して適用した場合を例に説明したが、本発明の正極活物質および正極は、ニッケル-カドミウム蓄電池をはじめとする他のアルカリ蓄電池においても同様に用いることができる。

【0055】

【実施例】比較例1

硝酸ニッケル、硝酸コバルトおよび硝酸亜鉛の混合水溶液を用い、また、反応時のpHを11~12に設定し、特開平2-30061号に記載された方法に従ってコバルトおよび亜鉛がそれぞれ水酸化物換算で1重量%および5重量%固溶した高密度水酸化ニッケル粉末を得た。粉末X線回折法によりこの粉末の結晶構造を調べた結果、この水酸化ニッケルは、格子定数が $a=4.64\text{ \AA}$ 、 $c=3.11\text{ \AA}$ の β 型水酸化ニッケルであることを確認した。次に、得られた水酸化ニッケル粉末に対し、特開昭62-234867号に記載された方法を適用し、表面に水酸化コバルトの被覆層が形成された水酸化

ニッケル粒子からなる水酸化ニッケル系材料粉末（正極活物質）を調製した。この水酸化ニッケル系材料粉末において、水酸化コバルトの被覆層の量は6重量%であった。なお、この正極活物質に関し、上述の硫酸第一鉄法に従って水酸化ニッケル中のニッケルの酸化数を測定したところ、2.00であった。

【0056】実施例1~5

50℃に設定された14Nの水酸化ナトリウム水溶液を用意し、この水溶液中に比較例1で得られた水酸化ニッケル系材料粉末を投入して攪拌した。続いて、当該水溶液中に、水酸化ニッケル中のニッケルの酸化数が2.05、2.10、2.15、2.20および2.40になるようペルオキシ二硫酸カリウム（ $K_2S_2O_8$ ）を加え、2時間に渡って攪拌を継続した。攪拌終了後、水酸化ニッケル系材料粉末を水洗・乾燥し、表面がオキシ水酸化コバルトにより被覆された水酸化ニッケル粒子からなる目的とする正極活物質を得た。

【0057】得られた正極活物質について、上述の硫酸第一鉄法により水酸化ニッケル中のニッケルの酸化数を測定した結果を表1に示す。なお、表1には、比較例1の結果も併せて示す。

【0058】

【表1】

表 1

	酸化数
比較例1	2.00
実施例1	2.04
実施例2	2.10
実施例3	2.14
実施例4	2.19
実施例5	2.35

【0059】実施例6~10および比較例2

実施例1~5および比較例1でそれぞれ得られた正極活物質に対して増粘剤を溶解した水溶液を加えてペースト状にし、このペーストをニッケル多孔体基板に充填した後、プレスして厚さ調整し、正極板を得た。この正極板の電気化学容量は、 $Ni(II) \rightarrow Ni(III)$ の1電子反応を仮定して次の式に基づいて算出し、正極活物質中のNi元素1g当たり、456.47mAhに設定した。

【0060】

【化1】



【0061】一方、 $MmNiAlCoMn$ （Mmはミッシュメタルであり、La、Ce、PrおよびNdからなる希土類元素の混合物である）の組成で示される、75 μm 以下の粒径の水素吸蔵合金粉末を用意し、この水素吸蔵合金粉末に対して増粘剤を溶解した水溶液と結着剤

であるポリテトラフルオロエチレンとを加えてペーストを調製した。このペーストをパンチングメタルの両面に塗布して乾燥した後、プレスして厚さ調整し、負極板を得た。なお、この負極板の容量は、上述の正極板の容量の1.6倍に設定した。この負極板において、放電リザーブと充電リザーブとの合計は、負極容量の37.5%になる。

【0062】得られた正極板と負極板とを、ポリオレフィン系樹脂繊維の不織布からなる厚さ0.12mmのセパレータを挟んで渦巻状に巻き取り、電極群を製造した。そして、側面の肉厚が0.18mmの円筒状金属ケ

10

表 2

蓄電池	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	比較例 2
正極活物質	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1

【0064】比較例3

コバルトと亜鉛とを固溶状態で含む水酸化ニッケル粉末90重量部と、一酸化コバルト10重量部とを混合し、正極活物質を調製した。この正極活物質に増粘剤を溶解した水溶液を加えてペーストを調製し、このペーストをニッケル多孔基板に充填した後、プレスして厚さ調整し、正極板を得た。

【0065】得られた正極板と、その1.75倍の容量を有する、実施例6～10および比較例2で用いたものと同じ負極板とを、実施例6～10および比較例2で用いたものと同様のセパレータを挟んで渦巻き状に巻き取り、電極群を製造した。そして、側面の肉厚が0.25mmの円筒状金属ケースを用意し、この金属ケース内に電極群を収納した後、7Nの水酸化カリウム水溶液と1Nの水酸化リチウム水溶液とからなる電解液を正極容量1Ah当り1.52ml注入した。そして、安全弁を備えた金属製蓋体を用いて金属ケースを封口し、AAサイズの円筒型ニッケル水素蓄電池を得た。

【0066】評価1

実施例6～10および比較例2で得られたニッケル水素蓄電池について、次の評価を実施した。

(放電容量) 各蓄電池を、20℃の温度環境下、充電電流0.1Cで15時間充電し、1時間休止した後、放電電流0.2Cで終止電圧を1.0Vとして放電した。そして、この充放電過程を4サイクル繰返した後、5サイクル目の放電容量を調べた。結果を図2に示す。図2から、実施例6～10および比較例2の各蓄電池は、良好な放電容量を達成できることがわかるが、正極活物質における水酸化ニッケル中のニッケルの酸化数が2.40を超える場合は、放電容量が低下する可能性のあることが併せてわかる。

【0067】(電池内圧の変化) 実施例6～8および比較例2の各ニッケル水素蓄電池について、充放電サイ

*ースを用意し、この金属ケース内に電極群を収納した後、7Nの水酸化カリウム水溶液と1Nの水酸化リチウム水溶液とからなる電解液を正極容量1Ah当り1.16ml注入した。そして、安全弁を備えた金属製蓋体を用いて金属ケースを封口し、正極板が異なる6種類のAAサイズの円筒型ニッケル水素蓄電池を得た。なお、各ニッケル水素蓄電池で用いた正極活物質は表2に示す通りである。

【0063】

【表2】

クル繰返し時の電池内圧の変化を調べた。ここでは、対象となる各ニッケル水素蓄電池に対して内圧測定用の圧力センサーを装着し、20℃の温度環境下、充電電流1.0Cで1.5時間充電し、1時間休止した後、放電電流1.0Cで終止電圧を1.0Vとして放電する工程を10サイクル繰返し、10サイクル目の蓄電池内圧を調べた。結果を図3に示す。図3より、実施例6～8の蓄電池は、比較例2の蓄電池に比べて内圧の上昇が起これにくいことがわかる。特に、正極板に用いた正極活物質において、水酸化ニッケル中のニッケルの酸化数が大きくなるに従って、内圧の上昇が抑制されることがわかる。また、円筒型ニッケル水素蓄電池において通常用いられる安全弁の作動圧力(1.5MPa)に鑑みると、正極活物質において、水酸化ニッケル中のニッケルの酸化数は2.04以上に設定するのが好ましいことがわかる。

【0068】(放電リザーブの測定) 電池内圧の変化を調べた実施例6～8および比較例2の各ニッケル水素蓄電池について、上述の10サイクルの充放電の繰返し後に1時間放置した後、放電電流を0.2C、終止電圧を1.0Vとして放電した。そして、各蓄電池を解体し、負極板を取り出した。

【0069】比較例2で用いた正極板と同じ正極板を充電末期状態に設定し、各正極板を、蓄電池から取り出した対応する負極板とポリオレフィン系樹脂からなるセパレータを挟んで積層した。そして、この積層物に均圧を加えて液過剰の開放型試験用セルを構成し、負極の残存容量を測定した。ここでは、参照電極としてHg/HgOを用い、20℃の温度環境下、放電電流を正極容量基準の0.2C、終止電圧を参照電極に対して-0.6Vにそれぞれ設定して放電した。結果を図4に示す。図4より、実施例6～8の蓄電池は放電リザーブが15%以下に抑制されており、また、正極板の正極活物質におい

て、水酸化ニッケル中のニッケルの酸化数が増加するに従い、負極板において放電リザーブが減少する傾向にあることがわかる。実施例 6～8 および比較例 2 の各蓄電池は、総負極容量が同一（すなわち、放電リザーブと充電リザーブとの合計量が同一）であるため、実施例 6～8 の蓄電池は、負極板において放電リザーブの減少分が充電リザーブの増加に充当され、その結果、負極板において過充電時の酸素ガス吸収性能が高まり内圧上昇が抑制されたものと考えられる。

【0070】評価 2

実施例 6～8 および比較例 3 で得られた各ニッケル-水素蓄電池について、放電容量を調べた。ここでは、20℃の温度環境下、充電電流 0.1C で 15 時間充電し、1 時間休止した後、放電電流 0.2C で終止電圧を 1.0V として放電した。そして、この充放電サイクルを 4 サイクル繰返し、5 サイクル目の放電容量を調べた。結果を図 5 に示す。図 5 から、実施例 6～8 のニッケル-水素蓄電池は、比較例 3 のものに比べて負極容量が小さいにも拘わらず、比較例 3 のものに比べて放電容量が約 20% 高まっていることがわかる。

【0071】実施例 11～13

比較例 1 の過程で得られた、コバルトおよび亜鉛がそれぞれ水酸化物換算で 1 重量% および 5 重量% 固溶した高密度水酸化ニッケル粉末と同じものを用意した。そして、アンモニウムイオン供給体である硫酸アンモニウムと水酸化ナトリウムとを含む水溶液を調製し、この水溶液中に高密度水酸化ニッケル粉末を投入して水酸化ニッケル含有水溶液を得た。この水酸化ニッケル含有水溶液に対し、その pH が 8～13 に維持されるよう硫酸コバルトを含む水溶液と水酸化ナトリウムを含む水溶液とを激しく攪拌しながら投入して反応させた。これにより、表面に水酸化コバルトの被覆層が形成された水酸化ニッケル粒子からなる水酸化ニッケル系材料粉末を得た。この際、反応時間を適宜変更し、水酸化コバルトの被覆層量を表 3 に示すように設定した。

【0072】

【表 3】

表 3

実施例	被覆層量 (重量%)
11	4
12	8
13	10

【0073】次に、温度を 50℃ に設定した 14N の水酸化ナトリウム水溶液を調製し、当該水溶液中に得られた水酸化ニッケル系材料粉末を投入して攪拌した。続いて、当該水溶液中に、水酸化ニッケル中のニッケルの酸

化数が 2.15 になるようペルオキシ二硫酸カリウム ($K_2S_2O_8$) を加え、2 時間に渡って攪拌を続けた。攪拌終了後、水酸化ニッケル系材料粉末を水洗・乾燥し、表面がオキシ水酸化コバルトにより被覆された水酸化ニッケル粒子からなる目的とする正極活物質を得た。得られた正極活物質について、実施例 1～5 の場合と同様にして水酸化ニッケル中のニッケルの酸化数を調べたところ、2.15 であることが確認された。得られた正極活物質を用い、実施例 6～10 および比較例 2 の場合と同様にして正極板を製造した。

【0074】評価 3

予め十分に活性化処理を施した、実施例 6～10 および比較例 2 で用いたものと同様の負極板を用意した。この負極板と、実施例 11～13 でそれぞれ得られた正極板および実施例 8 で用いた正極板（水酸化コバルトの被覆層量 = 6 重量%）とをポリオレフィン系樹脂繊維を用いて形成された不織布からなるセパレータを挟んで積層し、この積層物に均圧を加えて液過剰の開放型試験用セルを構成した。

【0075】この開放型試験用セルを、20℃の温度環境下において、充電電流 0.1C で 15 時間充電し、1 時間休止した後、終止電圧が参照電極である Hg/HgO に対して 0V になるまで放電した。この充放電サイクルを 4 サイクル繰返し、5 サイクル目に 1C 放電を実施したときの放電容量を調べた。結果を図 6 に示す。図 6 から、正極活物質の製造過程における水酸化コバルトの被覆層量を 4 重量% 以上に設定した場合、好ましい放電容量を達成できることがわかる。

【0076】実施例 14～17

実施例 3 に係る正極活物質の製造過程において、14N の水酸化ナトリウム水溶液の温度を表 4 に示すように変更した点を除き、実施例 3 と同様にして正極活物質を得た。そして、この正極活物質を用い、実施例 8 と同様のニッケル-水素蓄電池を製造した。

【0077】評価 4

実施例 14～17 で得られたニッケル-水素蓄電池について、20℃の温度環境下、充電電流 1.0C で 1.5 時間充電し、1 時間休止した後、放電電流 1.0C で終止電圧を 1.0V として放電する工程を繰返し、5 サイクル目の放電容量を調べた。結果を表 4 に示す。なお、表 4 には、実施例 8 のニッケル-水素蓄電池について同様の放電容量を測定した場合の結果を併せて示しており、実施例 14～17 の結果は、実施例 8 の放電容量を 100 とした場合の相対指数である。表 4 から、実施例 14～17 の電池は、実施例 8 の電池の相対容量 98 以上を達成していることがわかり、その結果、14N の水酸化ナトリウム水溶液の温度を 60℃ 以上に設定した場合、特に 80℃ 以上に設定した場合に放電容量の良好なニッケル-水素蓄電池が得られることがわかる。

【0078】

【表 4】

表 4

実施例	水酸化ナトリウム 水溶液温度 (°C)	放電容量
8	50	100
14	60	100
15	80	101
16	100	102
17	120	99

【0079】次に、実施例14～17および実施例8の各ニッケル-水素蓄電池について、20℃の温度環境下、充電電流0.1Cで15時間充電し、1時間休止した後、放電電流1.0Cと3.0Cで終止電圧を1.0Vとして放電し、高率放電容量を調べた。結果を図7に示す。図7から、14Nの水酸化ナトリウム水溶液の温度を80℃以上に設定した場合、高率放電容量の良いニッケル-水素蓄電池が得られることがわかる。

【0080】さらに、実施例14～17および実施例8の各ニッケル-水素蓄電池を、20℃の温度環境下、充電電流0.1Cで15時間充電し、1時間休止した後、放電電流0.2Cで終止電圧を1.0Vとして放電し、充電末期の状態に設定した。その状態で、これらの電池に対し、60℃の環境下で定抵抗を3日間接続した。その後、再度20℃の温度環境下において、これらの電池を充電電流0.1Cで15時間充電し、1時間休止した後、放電電流0.2Cで終止電圧を1.0Vとして放電し、定抵抗接続後の放電回復容量（過放電後の放電回復容量）を調べた。結果を図8に示す。図8に示す結果は、定抵抗接続前の放電容量を100とした場合の相対指数である。図8から、14Nの水酸化ナトリウム水溶液の温度を100℃以上に設定した場合、過放電後の放電回復容量の良いニッケル-水素蓄電池が得られることがわかる。

【0081】実施例18

硝酸ニッケル、硝酸コバルトおよび硝酸亜鉛の混合水溶液に代えて硫酸ニッケルと硫酸アルミニウムとの混合水溶液を用い、また、反応時のpHを8～10に維持した点を除いて比較例1の場合と同様に操作し、アルミニウムが水酸化物換算で17重量%固溶された水酸化ニッケル粉末を得た。粉末X線回折法によりこの粉末の結晶構造を調べた結果、この水酸化ニッケルは、格子定数が $a = 5.31 \text{ \AA}$ 、 $c = 7.86 \text{ \AA}$ の α 型水酸化ニッケル（ $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ ）であることを確認した。次に、得られた水酸化ニッケル粉末に対し、比較例1の場合と同じく特開昭62-234867号に記載された方法を適用し、表面に水酸化コバルトの被覆層が形成された水

酸化ニッケル粒子からなる水酸化ニッケル系材料粉末を調製した。この水酸化ニッケル系材料粉末において、水酸化コバルトの被覆層の量は6重量%であった。

【0082】次に、50℃に設定された14Nの水酸化ナトリウム水溶液を用意し、この水溶液中に得られた水酸化ニッケル系材料粉末を投入して攪拌した。続いて、当該水溶液中に、水酸化ニッケル中のニッケルの酸化数が2.15になるようペルオキソ二硫酸カリウム（ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ）を加え、2時間に渡って攪拌を続けた。攪拌終了後、水酸化ニッケル系材料粉末を水洗・乾燥し、表面がオキシ水酸化コバルトにより被覆された水酸化ニッケル粒子からなる目的とする正極活物質を得た。

【0083】評価5

実施例18で得られた正極活物質に対して増粘剤を溶解した水溶液を加えてペースト状にし、このペーストをニッケル多孔体基板に充填した後、プレスして厚さ調整し、正極板を得た。この正極板の電気化学容量は、実施例6～10および比較例2の場合と同様にして算出し、正極活物質中のNi元素1g当り、456.47mAhに設定した。

【0084】次に、予め十分に活性化処理を施した、実施例6～10および比較例2で用いたものと同様の負極板を用意した。この負極板と上述の正極板とをポリオレフィン系樹脂繊維を用いて形成された不織布からなるセパレータを挟んで積層し、この積層物に均圧を加えて液過剰の開放型試験用セルを構成した。また、実施例8で用いた正極板（正極活物質における水酸化ニッケルが β 型水酸化ニッケルのもの）を用い、同様の開放型試験用セルを構成した。

【0085】この開放型試験用セルを20℃の温度環境下において、充電電流0.1Cで15時間充電し、1時間休止した後、終止電圧が参照電極である Hg/HgO に対して0Vになるまで放電した。この充放電サイクルを4サイクル繰返した後の、5サイクル目の放電曲線を図9に示す。図9から、活物質に α 型水酸化ニッケルを用いた実施例18の正極板を備えた試験用セルは、活物質に β 型水酸化ニッケルを用いた実施例8の正極板を備えた試験用セルに比べて放電容量が約22%向上し、さらに放電電位も50mV程度貴側にシフトしていることがわかる。このことから、水酸化ニッケルとして α 型のものを用いた場合は、より高出力のニッケル-水素蓄電池を達成可能なことがわかる。

【0086】また、試験後に試験用セル内の電解液中に含まれるアルミニウム濃度を測定し、実施例18の正極活物質から電解液中へのアルミニウムの溶出を調べたところ、アルミニウムの溶出は殆ど認められなかった。これより、アルミニウムを固溶状態で含む α 型水酸化ニッケルは、高濃度のアルカリ電解液中でも β 型水酸化ニッケルには形態変化せず、 α 型のまま安定に維持され得ることがわかる。

【0087】

【発明の効果】本発明のアルカリ蓄電池用正極活物質は、上述のような芯層と表面層とを備えており、しかもアルカリ水溶液中において予め酸化処理されているため、負極容量の増大を抑制しながらアルカリ蓄電池の高容量化を達成でき、さらにアルカリ蓄電池の内圧上昇を招きにくい。

【0088】本発明に係るアルカリ蓄電池用正極活物質の製造方法は、上述のような芯層と表面層とを備えた水酸化ニッケル系材料をアルカリ水溶液中において酸化剤を用いて酸化処理しているため、負極容量の増大を抑制しながらアルカリ蓄電池の高容量化を達成可能でありかつアルカリ蓄電池の内圧上昇を招きにくいアルカリ蓄電池用正極活物質を製造することができる。

【0089】本発明に係るアルカリ蓄電池用正極は、本発明のアルカリ蓄電池用正極活物質を用いているため、負極容量の増大を抑制しながらアルカリ蓄電池の高容量化を達成でき、さらにアルカリ蓄電池の内圧上昇を招きにくい。

【0090】本発明のアルカリ蓄電池は、正極において、本発明のアルカリ蓄電池用正極活物質を用いているため、負極側の実質的な充放電容量を増大させることができ、高容量化を達成することができる。また、本発明のアルカリ蓄電池用正極活物質を用いている結果、内圧の上昇が生じにくく、従来のものに比べて寿命が改善さ*

*れ得る。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施の一形態に係るアルカリ蓄電池の切り欠き斜視図。

【図2】実施例の評価1で実施した放電容量の測定結果を示すグラフ。

【図3】実施例の評価1で実施した電池内圧の測定結果を示すグラフ。

【図4】実施例の評価1で実施した放電リザーブの測定結果を示すグラフ。

【図5】実施例の評価2で実施した放電容量の測定結果を示すグラフ。

【図6】実施例の評価3で実施した放電容量の測定結果を示すグラフ。

【図7】実施例の評価4で実施した高率放電容量の評価結果を示すグラフ。

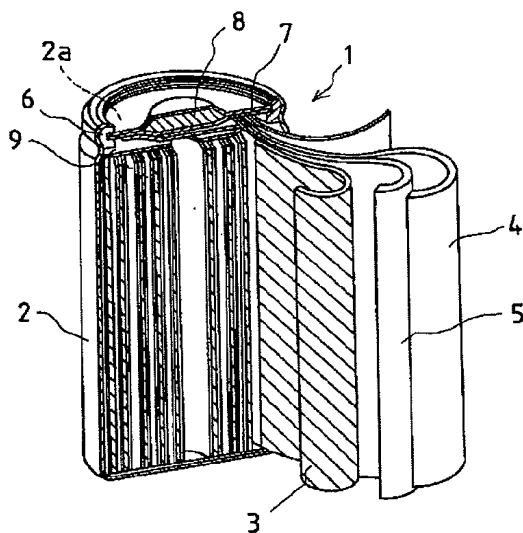
【図8】実施例の評価4で実施した放電回復容量の評価結果を示すグラフ。

【図9】実施例の評価5で実施した放電容量の測定結果を示すグラフ。

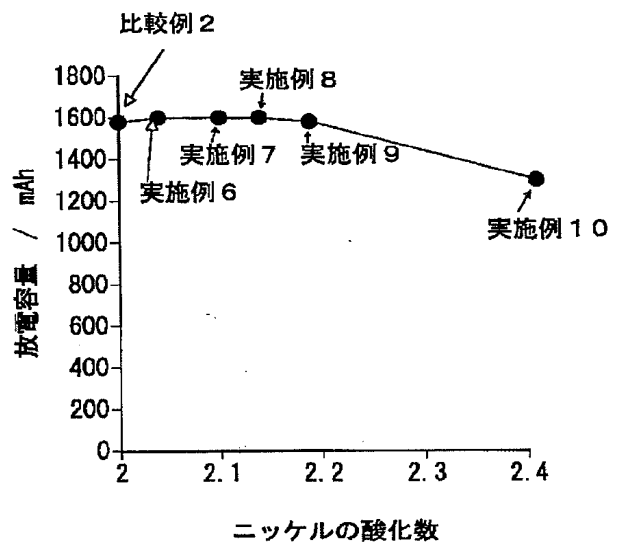
【符号の説明】

- 1 アルカリ蓄電池
- 3 正極
- 4 負極
- 5 セパレータ

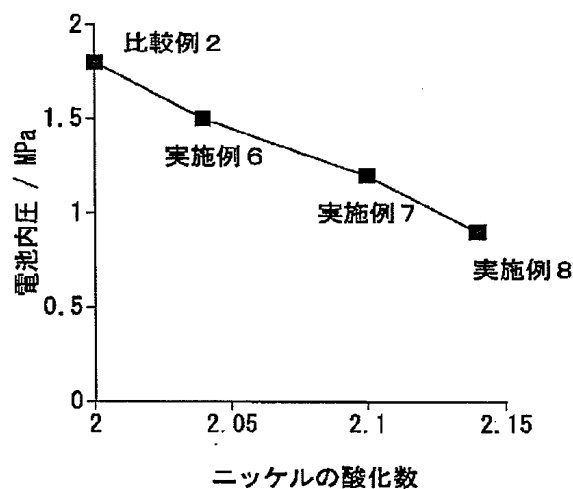
【図1】



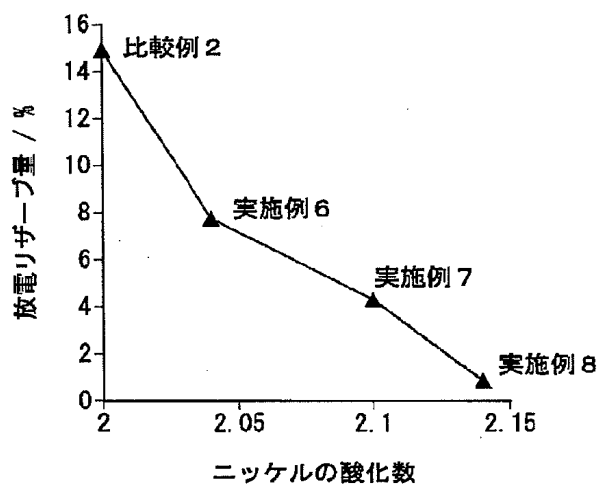
【図2】



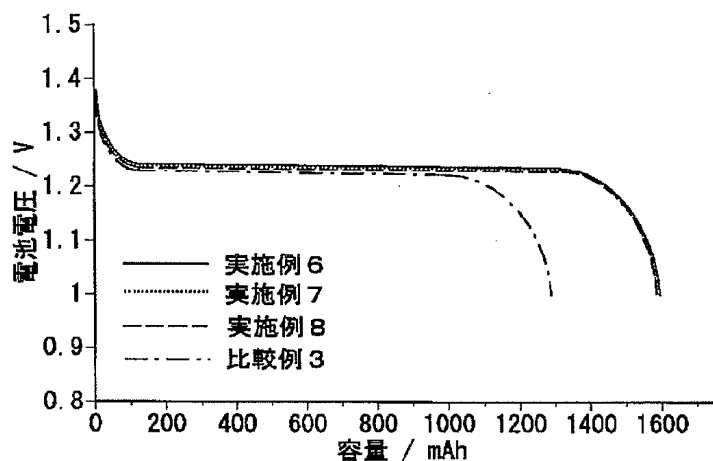
【図 3】



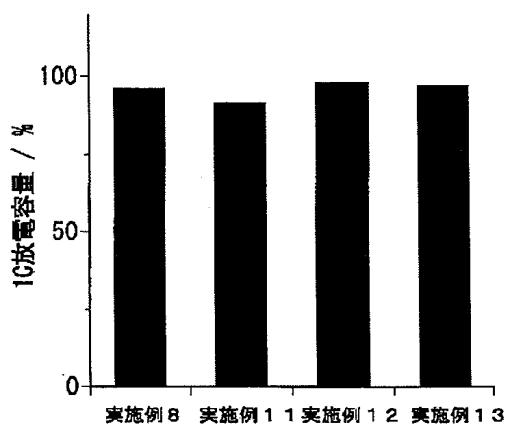
【図 4】



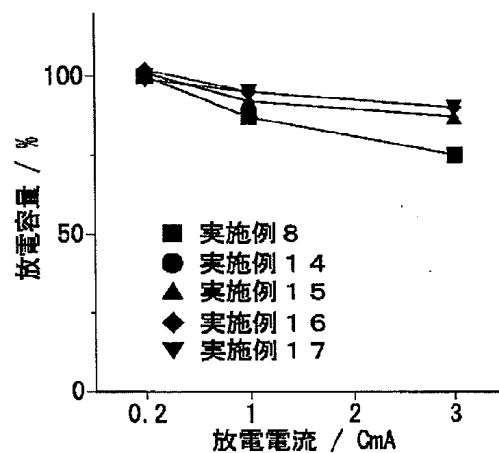
【図 5】



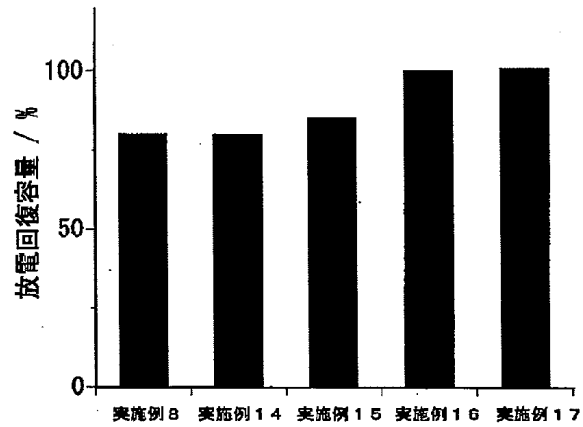
【図 6】



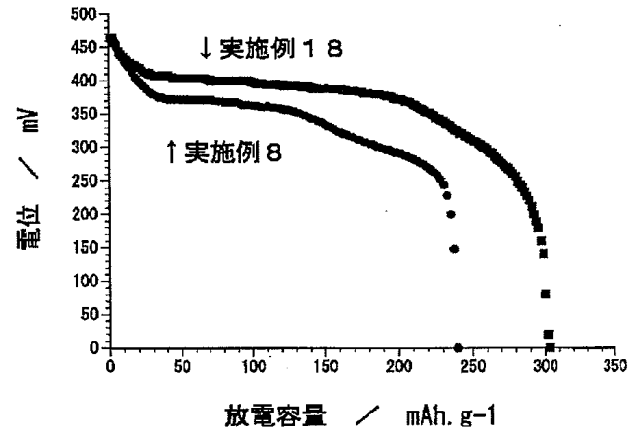
【図 7】



【図 8】



【図 9】



フロントページの続き

(72)発明者 落合 誠二郎
大阪府高槻市古曽部町二丁目 3 番21号 株
式会社ユアサコーポレーション内
(72)発明者 綿田 正治
大阪府高槻市古曽部町二丁目 3 番21号 株
式会社ユアサコーポレーション内

(72)発明者 押谷 政彦
大阪府高槻市古曽部町二丁目 3 番21号 株
式会社ユアサコーポレーション内
F ターム(参考) 5H028 AA05 EE05 HH00 HH01 HH08
5H050 AA08 BA11 BA14 CA03 CB16
DA02 DA09 EA12 FA18 GA14
GA15 HA02 HA14